

Nanooptique avec des électrons rapides : métamatériaux, formulation modale de la EMLDOS pour des systèmes plasmoniques

Guillaume Boudarham

▶ **To cite this version:**

Guillaume Boudarham. Nanooptique avec des électrons rapides : métamatériaux, formulation modale de la EMLDOS pour des systèmes plasmoniques. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2011. Français. NNT : . tel-00624471v2

HAL Id: tel-00624471

https://theses.hal.science/tel-00624471v2

Submitted on 25 Feb 2014

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

École doctorale de la région parisienne (ED 107)

Présentée par
Guillaume BOUDARHAM

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Nanooptique avec des électrons rapides : métamatériaux, formulation modale de la EMLDOS pour des systèmes plasmoniques

soutenue le 07 Juillet 2011 devant le jury composé de :

Nicolas MENGUY	*Président du jury*
Mathieu KOCIAK	*Directeur de thèse*
Joachim KRENN	*Rapporteurs*
Gianluigi BOTTON	
Philippe LALANNE	*Examinateurs*
Nicolas MENGUY	

Nanooptique avec des électrons rapides : métamatériaux, formulation modale de la EMLDOS pour des systèmes plasmoniques

Résumé : Dans la partie expérimentale, j'ai étudié quatre split-ring resonators (SRRs) de tailles et de formes légèrement différentes fabriqués par une technique de lithographie électronique adaptée à une étude EELS. Les expériences EELS m'ont permis de détecter les premiers modes propres plasmons de surface (SPs) de ces SRRs dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Les simulations numériques ont par ailleurs montré que la distribution spatiale des SPs dans les SRRs est similaire à celle d'une onde stationnaire plasmonique d'une nanoantenne de même section et de même longueur, alors que ce n'est pas le cas pour le champ électrique. De plus, par rapport à une nanoantenne, le couplage entre les deux pattes du SRR introduit un espacement en énergie différent entre les modes pris successivement, alors que la séparation en énergie entre les modes symétriques en charge d'une part et les modes antisymétriques d'autre part peut encore être maintenue dans un SRR. Dans la partie théorique, j'ai introduit un nouveau type de modes propres quasistatiques, appelés *modes propres géométriques* qui sont indépendants de l'énergie et de la nature des milieux mis en jeu mais qui dépendent seulement de la forme de la particule étudiée. Ces modes propres m'ont permis d'obtenir, pour la première fois, une expression universelle de la densité locale d'états électromagnétiques (EMLDOS) pour un système plasmonique et de préciser les quantités qui sont mesurées dans les expériences EELS et SNOM. Finalement, une densité d'états pour les modes propres géométriques ne dépendant que de la forme de la particule a été introduite, par analogie avec la EMLDOS "standard" pour les modes propres d'énergie.

Mots clés : nanooptique, microscopie électronique en transmission à balayage, spectroscopie électronique, plasmon de surface, métamatériaux, EMLDOS, décomposition modale

Nanooptic with fast electrons : metamaterials, modal formulation of the EMLDOS for plasmonic systems

Abstract : In the experimental part, I studied four split-ring resonators (SRRs) with sizes and shapes slightly different lithographed by a technique compatible with an EELS study. The EELS experiments allowed me to detect the first surface plasmon eigenmodes (SPs) of these SRRs in the vis-NIR spectral range. The numerical

calculations also showed that the spatial distribution of SPs in the SRRs is similar to that of a plasmonic standing wave of a nanoantenna with same cross section and same length, while it is not the case for the electric field. More, compared to a nanoantenna, the coupling between the two legs of the SRR introduced a different energy spacing between the different modes taken successively, while the energy spacing between the symmetric modes in charge on the one hand and the antisymmetric modes on the other hand can still be maintained in a SRR. In the theoretical part, I introduced a new type of quasistatic eigenmodes, called *geometrical eigenmodes* which are independent of the energy and the nature of the underlying media, but which depend only on the geometry of the particle studied. These modes allowed me to obtain, for the first time, an universal expression of the electromagnetic local density of states (EMLDOS) for a plasmonic system and to clarify the quantities which are measured in EELS and SNOM experiments. Finally, a density of states for the geometrical eigenmodes depending only on the shape of the particle has been introduced, by analogy with the "standard" EMLDOS for the photonic eigenmodes.

Keywords : nanooptic, scanning transmission electron microscopy, electronic spectroscopy, surface plasmon, metamaterials, EMLDOS, modal decomposition

Remerciements

Je souhaiterais d'abord remercier tous les chercheurs et les chercheuses du groupe STEM et en particulier mon directeur de thèse Mathieu Kociak pour m'avoir permis de travailler sur différents sujets passionnants expérimentaux et théoriques. Tout au long de ma thèse, Mathieu a été pour moi comme l'une des "Pythie" de la Grèce antique..., vous savez ces porte-paroles qui répondaient à toutes les questions qui leur étaient adressées et devant lesquelles on s'inclinait. Mathieu a su répondre à toutes les questions que j'ai pu lui poser concernant par exemple le fonctionnement du STEM (ou de la machine à café) ou même la signification physique de mes équations (ou de mes "hiéroglyphes" comme dirait ma mère)...sans lui je serai devenu fou face au microscope ou devant ces calculs. J'ai aussi été impressionné par sa culture générale en physique...Il est donc probable que Mathieu ait plus de 150 ans pour avoir acquis toutes ces connaissances (hypothèse à vérifier par ses futurs thésards...). Je ne peux pas non plus ne pas évoquer son humour pendant les réunions (euh...je veux dire pendant les repas) qui m'ont naturellement permis de libérer toutes les endorphines nécessaires et ainsi d'éviter les coups de blues et de stress (d'ailleurs comme dirait Charlie Chaplin : "le rire est le chemin le plus court entre deux personnes"). Bref Mathieu m'a permis de mener à bien le travail qui m'a été demandé et finalement de trouver un sens à ma thèse et plus généralement au travail de recherche. Pour ne pas faire de jaloux, je vais maintenant remercier tous les autres membres du groupe : tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement Christian Colliex, qui au début de ma thèse était le "(grand) chef" du groupe STEM et qui a accepté que j'en fasse partie mais aussi pour avoir diffusé à travers le monde mes travaux. Par ailleurs, je n'oublierai jamais sa personnalité charismatique, qui j'en suis sûr, nous a tous permis de bénéficier des derniers développements instrumentaux en microscopie électronique. Je remercie aussi affectueusement Odile Stéphan, la nouvelle chef du groupe STEM, Claudie Mory (que j'aurai aimé avoir comme professeure de mécanique quantique et dont apparemment tous les étudiants se souviennent), Mike Walls (et sa parodie de "Fernande" à la cafet'), Alberto Zobelli avec qui j'ai partagé mon bureau et qui m'a fait goûter aux vrais bonbons italiens...Alexandre Gloter, Nathalie Brun, Marcel Tence, les très charmantes Katia March et Laura Bocher, Santhana Eswara, Arthur Losquin (prononcer Lo**ss**quin !), Zackaria Mahfoud, Farah Attouchi (encore merci pour tes délicieux gâteaux tunisiens), Jean-Denis

Blazit (l'ingénieur capable de construire une voiture avec trois bouts de plastique récupérés dans une benne à ordures), Yannick Dappe, Luiz Zagonel, Luiz Galvao Tizei, Almudena Torres Pardo mais aussi tous les stagiaires et les anciens thésards : Stefano Mazzuco, Rodrigo Fernandez Pacheco, Francisco de la peña... avec qui j'ai partagé de bons moments... Je remercie également Karine Bocchialini de l'IAS et Sandra Bouneau de l'IPN de m'avoir permis d'enseigner les vibrations et les ondes mécaniques en tant que moniteur pendant plus de deux ans dans le parcours de L3 physique-chimie.

Je remercie enfin tous les membres du jury qui ont lu ce long manuscrit de thèse et surtout pour leur encouragement : Joachim Krenn, Gianluigi Botton, Philippe Lalanne et Nicolas Menguy. Lors de ma soutenance, nos différents échanges ont été pour moi très constructifs.

C'est sûr, je garderai un très bon souvenir de mon passage au LPS.

Table des matières

Résumé / Abstract i

Remerciements iii

Préface xi

I Fondations théoriques et expérimentales 1

1 Equations de Maxwell dans les milieux matériels 3
- 1.1 Polarisation électronique d'un milieu matériel . . . 4
- 1.2 Aimantation d'un milieu matériel . . . 5
- 1.3 Equations de Maxwell macroscopiques . . . 6
  - 1.3.1 Equations de Maxwell dans l'espace réel . . . 6
  - 1.3.2 Relations de constitution pour un milieu linéaire et dispersif . 7
  - 1.3.3 Relations de continuité à l'interface entre deux milieux . . . 8
  - 1.3.4 Equations de Maxwell dans l'espace de Fourier . . . 9
  - 1.3.5 Approximation locale . . . 11

2 Réponse optique d'un solide soumis à un champ électrique 13
- 2.1 Modèle classique de Drude-Sommerfeld . . . 13
  - 2.1.1 Modèle classique de Drude-Lorentz pour les transitions inter-bandes . . . 15
- 2.2 Ondes longitudinales et transverses dans un gaz d'électrons . . . 15
- 2.3 Plasmons-polariton de surface . . . 20
  - 2.3.1 Plasmons-polariton à l'interface entre deux milieux semi-infinis 20
  - 2.3.2 Plasmons-polariton pour un film mince . . . 26

3 Perte d'énergie d'un électron rapide en présence d'un milieu matériel 31

3.1 Perte d'énergie d'un électron rapide dans un milieu infini dans l'approximation non retardée . . . 31
3.2 Perte d'énergie d'un électron rapide dans un milieu infini dans le régime retardé . . . 36
3.3 Perte d'énergie d'un électron rapide en présence d'une particule. Régime retardé et non retardé . . . 38
3.3.1 EELS en fonction du champ électrique . . . 40
3.3.2 EELS en fonction du potentiel . . . 42
3.4 Lien entre EELS et LDOS . . . 46

4 Méthodes des éléments finis de frontière (BEM direct et indirect) 51
4.1 Introduction . . . 51
4.1.1 Un outil de simulation numérique pour le groupe STEM . . . 51
4.1.2 Historique général sur les méthodes intégrales . . . 53
4.1.3 Historique général sur les méthodes intégrales appliquées à l'EELS et à l'étude des SPs . . . 54
4.2 Méthodes directes et indirectes du BEM . . . 55
4.3 Comparaison BEM/FEM . . . 56
4.4 Approches numériques alternatives au BEM . . . 59
4.4.1 Comparaison BEM, DDA et FDTD . . . 61
4.5 Exemples d'application du BEM direct en utilisant la méthode des résidus pondérés . . . 62
4.5.1 Exemple 1D du BEM direct . . . 62
4.5.2 Exemple 2D du BEM direct . . . 65
4.5.3 Exemple 3D du BEM direct . . . 74
4.6 BEM indirect dans l'approximation non retardée et introduction à nos simulations numériques . . . 80
4.7 BEM indirect dans le régime retardé . . . 84

5 Le microscope électronique en transmission à balayage (STEM) 91
5.1 Principe de base d'un microscope électronique en transmission à balayage : imagerie et spectroscopie . . . 91
5.1.1 Les différentes images que l'on peut réaliser avec un STEM . . . 93
5.1.2 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons dans un STEM 95
5.2 Excitations des électrons à l'intérieur d'un solide accessibles en EELS 96

5.2.1 Région low loss 99
5.2.2 Région core loss 100

II Métamatériaux et applications 101

6 Généralités sur les métamatériaux 103
6.1 Introduction 103
6.2 Propriétés des métamatériaux à indice de réfraction négatif 106
6.3 Electrodynamique dans les milieux main-gauche 110
6.3.1 Ondes rétro-propagatives dans les milieux LH 110
6.3.2 Densité d'énergie et vitesse de groupe dans les milieux LH . . 111
6.3.3 Conditions de continuité entre un milieu RH et LH 113

7 Comportements inhabituels dans les milieux main-gauche 115
7.1 Loi de Descartes pour la réfraction : réfraction négative 115
7.2 Double focalisation par une lentille plate fabriquée dans un milieu LH 116
7.3 Inversion de l'effet Doppler 118
7.4 Inversion de l'effet Čerenkov 120
7.5 Amplification des ondes évanescentes et diffraction sous-longueur d'onde 121

8 Quelques résultats expérimentaux sur les SRRs rapportés dans la littérature 125
8.1 Modélisation "naïve" d'un SRR par un circuit électrique 126
8.2 La course aux métamatériaux à indice de réfraction négatif : des micro-ondes aux fréquences optiques 127

III Spectroscopie de perte d'énergie des électrons résolue spatialement sur des SRRs individuels 135

9 Introduction 137

10 Méthodes expérimentales et théoriques utilisées pour l'étude des SRRs par EELS dans un STEM 141
10.1 Fabrication des SSRs par lithographie électronique 141
10.2 Procédure expérimentale utilisée pour l'analyse des SRRs par EELS . 144

10.3 Simulations numériques par la méthode des éléments finis de frontière 150
10.3.1 Simulations numériques dans l'approximation non retardée . . 151

11 Résultats expérimentaux et théoriques obtenus en EELS sur des SRRs individuels 155
11.1 Imagerie spectrale d'atomes photoniques individuels 155
11.2 Discussion des résultats précédents 158
11.3 Résultats concernant les modes de plus haute énergie et les autres SRRs 162
11.4 Conclusions 169

IV EELS, SNOM et LDOS : une décomposition modale 171

12 Quelques problèmes autour de la EMLDOS plasmonique 173

13 Modes propres géométriques 179
13.1 Définition des modes propres géométriques 179
13.2 Formulation duale du BEM indirect 182

14 Décompositions modales des fonctions de Green non retardées dans le formalisme du BEM indirect 185
14.1 Décompositions modales de la fonction de Green scalaire pour le potentiel électrostatique 185
14.1.1 Décomposition modale en $\phi\phi^*$ 186
14.1.2 Décomposition modale en $\phi\tilde{\phi}$ 192
14.2 Décompositions modales de la dyade de Green pour le champ électrique 193
14.2.1 Décomposition modale en $\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}^*$ 193
14.2.2 Décomposition modale en $\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{D}$ 195
14.3 Fonction de Green géométrique associée à l'équation BEM 197

15 EMLDOS et GLDOS 203
15.1 Densité locale d'états électromagnétiques 203
15.1.1 EMLDOS dans le modèle de Drude 205
15.1.2 Nombre total d'états accessibles à la particule 206
15.2 Densité locale d'états géométriques 209

15.3 Lien entre les fonctions de Green standards et la fonction de Green géométrique . . . 213

16 EELS et SNOM dans le formalisme de la décomposition modale 215

16.1 Perte d'énergie d'un électron en présence d'une particule dans l'approximation non retardée . . . 216
16.1.1 Formulation en terme de potentiel . . . 216
16.1.2 Formulation en terme de densité de charges . . . 219
16.1.3 Formulation en terme de champ électrique . . . 220
16.2 Microscopie optique de champ proche (SNOM) . . . 222
16.2.1 Formulation en terme de champ électrique . . . 223
16.2.2 Formulation en terme de densité de charges . . . 225
16.3 Discussion EELS/SNOM . . . 227
16.4 Discussion sur la cohérence spatiale . . . 230

Conclusions générales et perspectives 235

A Fonctions de Green et formulation intégrale 239

A.1 Définition générale des fonctions de Green . . . 241
A.2 Fonctions de Green de l'opérateur Laplacien . . . 241
A.3 Formulation intégrale de l'équation de Poisson . . . 243
A.3.1 Fonctions de Green de Dirichlet . . . 245
A.3.2 Fonctions de Green de Neumann spéciales . . . 246
A.3.3 Fonction de Green homogène du système infini . . . 246
A.4 Fonction de Green et densité d'états électroniques (DOS) : un exemple académique . . . 248

B Simulations numériques dans le régime retardé 251

C Formules analytiques de la fonction de Green scalaire et de l'EELS en présence d'une particule de haute symétrie 257

C.1 Fonction de Green non retardée en présence d'une interface planaire infinie . . . 257
C.2 EELS en présence d'une interface planaire infinie . . . 261
C.3 Fonction de Green non retardée en présence d'une particule sphérique 265
C.4 EELS en présence d'une particule sphérique . . . 267

C.5 Fonction de Green non retardée en présence d'une particule cylindrique 270
C.6 EELS pour une particule cylindrique 274
C.7 EELS en présence d'un film mince dans l'approximation non retardée 277

D Configuration du logiciel COMSOL pour faire de l'EELS 281
D.1 Tutoriel - COMSOL 281

E Fonction de Green scalaire dans le formalisme de la décomposition modale en présence d'une particule de haute symétrie 289
E.1 Modes propres géométriques pour une interface planaire infinie 290
E.2 Fonction de Green scalaire pour une interface planaire infinie 292
E.3 Dyade de Green pour une interface planaire infinie 294
E.4 Modes propres géométriques pour une interface sphérique 297
E.5 Fonction de Green scalaire pour une interface sphérique 300
E.6 Modes propres géométriques pour une interface cylindrique 302
E.7 Fonction de Green scalaire pour une interface cylindrique 304

F Calculs analytiques de l'EELS et du SNOM dans le formalisme de la décomposition modale 307
F.1 Calculs analytiques de l'EELS en présence d'une particule de haute symétrie 307
F.1.1 EELS en présence d'une interface planaire infinie 307
F.1.2 EELS en présence d'une particule sphérique 312
F.2 Calculs analytiques du SNOM en présence d'une particule de haute symétrie 315
F.2.1 SNOM en présence d'un interface planaire infinie 315
F.2.2 SNOM en présence d'une particule sphérique 317

G Propriétés d'orthogonalité et de normalisation du champ électrique dans le formalisme BEM 321
G.1 Propriétés d'orthogonalité du champ électrique 321
G.2 Propriété de normalisation du champ électrique 323

H Intégration de $\Im\left[-g_i(\omega)\right]$ et $\Im\left[-\frac{1}{\epsilon_\mu(\omega)}\right]$ 325

Bibliographie 329

Préface

Il est bien connu que les propriétés optiques des matériaux de taille nanométrique sont très différentes de celles du matériau massif correspondant. Pour des particules métalliques dont la taille est inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident, par exemple, la couleur du métal dépend de la taille, de la forme et de l'environnement de la nanoparticule. Ces propriétés optiques sont en fait entièrement déterminées par celles des plasmons de surface de la nanoparticule [1]. Historiquement, les plasmons de surface ont d'abord été étudiés dans le domaine du visible en utilisant des techniques optiques standards comme la spectroscopie UV-NIR sur un ensemble de nanoparticules [2]. La résolution spatiale de cette technique est limitée par les phénomènes de diffraction dus aux ouvertures des optiques utilisées et est de l'ordre d'une centaine de nanomètres. Par ailleurs, la réponse optique détectée est une réponse moyenne sur l'ensemble des particules étudiées et ne permet pas, en général, de remonter à la réponse optique d'une seule particule. La réponse optique moyenne d'une seule particule a cependant pu être étudiée en utilisant des techniques de microscopie confocale [3]. Plusieurs autres techniques alternatives ont été envisagées pour accéder directement aux propriétés optiques d'une seule particule avec une meilleure résolution spatiale. La microscopie de champ proche optique (SNOM) permet de détecter le champ électromagnétique évanescent créé à la surface d'une nanoparticule illuminée par un rayonnement incident [4] ce qui permet d'atteindre une résolution spatiale d'une cinquantaine de nanomètres, principalement limitée par la taille de la sonde utilisée. La microscopie à photoémission d'électrons (PEEM) [5] avec une résolution spatiale inférieure à 50 nm ou la détection de lumière par cathodoluminescence (CL) [6] avec une résolution de seulement quelques nanomètres peuvent aussi être utilisées. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans un microscope électronique en transmission à balayage (STEM) est la technique utilisée par le groupe STEM dans lequel j'ai fait ma thèse. Cette technique (voir plus loin) permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre du nanomètre et est donc tout à fait adaptée à l'étude de nanoparticules individuelles en particulier dans le domaine spectral du visible.

Des travaux sur des nanoparticules métalliques individuelles (nano-triangles, nano-cubes...) ont été menés par J. Nelayah en 2004 pendant sa thèse de doctorat dans le groupe STEM [7, 8] afin de comprendre quels sont les paramètres à courte et à longue portée d'une nanoparticule qui influencent les plasmons de surface. Ces études ont été menées en utilisant un microscope électronique en transmission à balayage muni d'un canon à effet de champ froid (STEM VG HB501) et ont montré que les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont entièrement déterminées par celles de leurs plasmons de surface qui peuvent être cartographiés, à l'échelle du nanomètre et dans le domaine spectral du visible et du proche infrarouge, par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Brièvement, un faisceau d'électrons rapides (typiquement d'énergie 100 keV), analogue à une source blanche de photons, issus d'un STEM est balayé à la surface de l'échantillon. La perte d'énergie subie par les électrons en traversant l'échantillon est caractéristique du type d'excitation créée dans le milieu. Dans le domaine des pertes proches ($<$ 100 eV), ce sont les excitations collectives des électrons à l'intérieur et à la surface de la particule qui sont mises en jeu, c'est-à-dire les plasmons de volume et de surface. A plus haute énergie ($>$ 100 eV) ce sont les excitations de cœur qui sont responsables de la perte d'énergie des électrons. Les résultats obtenus en exploitant ces excitations de haute énergie permettent par exemple de réaliser des cartes chimiques (nature des atomes, abondance...) de différents matériaux [9]. En bénéficiant de l'expertise acquise par mon groupe en matière de microscopie et de spectroscopie avec des électrons rapides et en suivant la démarche initiée par J. Nelayah [7], les excitations de basse énergie ont pu être exploitées pendant ma thèse pour cartographier entièrement les premières résonances de surface de nanoparticules d'argent (split-ring resonators) dans le domaine spectral du visible et du proche infra-rouge.

La conception et l'analyse de matériaux qui possèdent des propriétés physiques qu'on ne trouve pas dans les matériaux conventionels ou naturels dans le domaine optique, suscitent un grand intérêt depuis une dizaine d'années, en particulier en raison de leurs applications industrielles potentielles comme le magnétisme artificiel, la fabrication de lentilles haute résolution [10] ou même plus futuriste la fabrication de capes d'invisibilité [11]... En 2004, des structures artificielles appelées *split-ring resonators* (SRRs), analogues à des nanoantennes repliées en forme de U et pouvant

créer un moment magnétique artificiel, ont pu être fabriquées par S. Linden *et al* puis étudiées par des techniques optiques [12]. Les structures avaient alors une largeur d'environ 300 nm et ont pu être excitées aux fréquences THz (la première résonance a pu être excitée autour de 85 THz). Une technique de lithographie électronique avait été utilisée par cette équipe pour fabriquer ces structures si petites. A mon arrivée dans le groupe STEM en 2008, une collaboration avec l'équipe de M. Wegener et S. Linden (en particulier avec N. Feth, le doctorant qui travaillait dans ce groupe) avait été mise en place. Il s'agissait pour moi d'étudier différents SRRs individuels en utilisant les techniques instrumentales de spectroscopie de perte d'énergie des électrons résolue spatialement et les outils de dépouillement des données développés et améliorés par le groupe STEM depuis de nombreuses années : utilisation du mode ChronoSPIM permettant d'acquérir plusieurs spectres EELS en différents points de l'échantillon, analyse semi-automatisée des spectres... Après discussion avec nous, les SRRs ont pu être fabriqués par une technique de lithographie électronique adaptée pour cette étude EELS. Pendant plus d'un an, différents échantillons de tailles et de formes légèrement différentes nous ont été fournis par N. Feth pour être analysés en EELS.

La grandeur mesurée dans une expérience de spectroscopie de perte d'énergie des électrons a par ailleurs été précisée suite aux travaux théoriques de F. J. García de Abajo et M. Kociak en 2008 [13]. Il existe en effet un lien entre le signal EELS et la densité locale d'états électromagnétiques de la particule étudiée projetée suivant la direction de propagation des électrons incidents (z-EMLDOS). Dans le cas photonique, la décomposition modale de la EMLDOS est bien connue [14] et s'écrit en terme des modes propres photoniques dérivés à partir de l'équation de Helmholtz et qui dépendent de la nature des milieux mis en jeu. Cependant, à mon arrivée dans le groupe STEM, aucune décomposition modale universelle analogue dans le cas plasmonique n'existait bien qu'une EMLDOS puisse quand même être définie formellement dans ce cas. Par ailleurs, l'interprétation de la EMLDOS en terme de comptage des modes propres valable en photonique ne marche plus en plasmonique pour des structures dissipatives pour lesquelles ces modes propres sont mal définis.

Introduction à la partie expérimentale

D'une façon générale, les métamatériaux (le préfixe *méta* signifie "au-delà" en grec) sont des structures artificielles dont les propriétés sont très différentes de celles que l'on peut trouver dans les matériaux naturels ou conventionnels. Par exemple, une grande réponse magnétique, en général, et une perméabilité négative aux fréquences optiques, en particulier, n'apparaissent pas dans les matériaux naturels. Des applications des métamatériaux ont été proposées, citons par exemple : le magnétisme artificiel, la fabrication de lentilles parfaites qui permettent d'améliorer la qualité des images obtenues à travers une lentille ou même la réalisation de capes d'invisibilité pour des applications militaires (furtivité électromagnétique) [10, 11].

En 1967, V. Veselago prédit théoriquement l'existence de matériaux ayant simultanément une permittivité électrique et une perméabilité magnétique négatives et donc un indice de réfraction négatif [15]. Le terme de *matériaux main-gauche* (ou *left-handed media*, LH) qu'il utilisa pour désigner ces structures permettait d'exprimer le fait que dans ces matériaux, le trièdre formé par le vecteur d'onde d'une onde électromagnétique, le champ électrique et le champ magnétique tourne "dans le mauvais sens" par rapport à celui des matériaux conventionnels. D'autres effets inhabituels ont été rapportés dans ce papier : la loi de Snell-Descartes pour la réfraction est inversée, l'effet Doppler est inversé, l'effet Čerenkov est inversé... A la fin des années 90, J. Pendry proposa une réalisation de ces métamatériaux à l'aide d'une structure périodique formée d'anneaux concentriques fendus appelés *split-ring resonators* (SRRs) et de fils métalliques parallèles [16, 17, 18]. J. Pendry avait montré en effet qu'un réseau périodique de fils métalliques parallèles de dimensions bien choisies possède une permittivité négative dans le domaine des fréquences micro-ondes et qu'un réseau périodique de SRRs permet d'obtenir une perméabilité négative autour d'une certaine fréquence de résonance que l'on peut ajuster pour lui donner une valeur dans le domaine des micro-ondes. En réunissant ces deux réseaux, il est donc possible d'obtenir un matériau ayant à la fois une permittivité et une perméabilité négatives autour de la fréquence de résonance des SRRs. En 2000, D.R Smith *et al* se sont inspirés des travaux de J. Pendry pour fabriquer le premier prototype de matériau main-gauche dans le domaine des fréquences micro-ondes [19].

Quelques années après cette première démonstration expérimentale, un grand nombre

de publications théoriques et expérimentales ont confirmé, par différentes approches, l'existence et les propriétés des matériaux ayant un indice de réfraction négatif jusqu'aux domaines des très hautes fréquences (fréquences telecom, THz) [20, 21, 12, 22]. Les structures précédentes sont engendrées par la répétition d'un même élément appelé *atome photonique* par analogie aux atomes réels qui composent la matière naturelle. Comme pour les atomes réels, la taille des atomes photoniques est plus petite que la longueur d'onde du rayonnement incident, mais contrairement aux atomes réels, leurs propriétés physiques sont entièrement décrites par les équations de Maxwell plutôt que par l'équation de Schrödinger. Un atome réel est entièrement décrit si l'on connaît les énergies propres et la distribution spatiale des fonctions d'onde de cet atome. L'accès expérimental à la variation de ces fonctions d'onde à différentes énergies a été récemment obtenu sur des atomes réels [23, 24]. Avant nos travaux, une étude exhaustive analogue sur des atomes photoniques n'avait pas été réalisée dans le visible, bien que la taille de ces atomes soit 1000 fois plus grande que celle des atomes réels. La spectroscopie optique sous-longueur d'onde nécessaire à cette étude n'était en effet pas encore suffisamment avancée et la fabrication de structures aussi petites est techniquement très difficile. Afin de pallier ce manque, nous avons considéré l'exemple typique des SRRs comme prototype d'atome photonique. Une caractérisation expérimentale complète de ces atomes photoniques dans le visible semble particulièrement importante puisque dans ce domaine spectral : les excitations du matériau sont associées à l'excitation des plasmons de surface et de volume du métal, l'inertie des électrons devient importante, les relations de dispersion de ces excitations sont très différentes de celles de la lumière dans le vide et dépendent des rapports d'aspect de la nanostructure [25, 8] et la dissipation d'énergie dans le métal doit être prise en compte. Le modèle simpliste où le SRR est modélisé par un circuit électrique LC [12] oublie ainsi complètement la nature plasmonique des excitations de cet atome photonique [26]. Une collaboration avec l'équipe de M. Wegener (en particulier N. Feth, KIT, Allemagne) pour la fabrication des échantillons par lithographie électronique compatible avec une étude par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et l'équipe de F. J. García de Abajo (en particulier V. Myroshnychenko, CSIC, Espagne) pour les simulations numériques retardées, nous a permis d'étudier quatre petits SRRs de tailles et de forme légèrement différentes par EELS dans le contexte d'un microscope électronique en transmission à balayage (STEM) et ainsi de cartographier les premières excitations de surface de SRRs individuels dans le

domaine spectral du visible et du proche infra-rouge.

Introduction à la partie théorique

Dans les dix dernières années, il y a eu des progrès spectaculaires en nanooptique, qui décrit le comportement de la lumière à l'échelle du nanomètre et en nanoplasmonique qui décrit le comportement des plasmons à l'échelle du nanomètre. Ces disciplines ont bénéficié du développement de nouveaux types de microscopie (SNOM, PSTM, PEEM...) et de spectroscopie de champ proche (cathodoluminescence ou CL, EELS...) avec une résolution spatiale bien en dessous de la longueur d'onde du rayonnement incident. Lorsque ces techniques sont appliquées à des structures photoniques ou plasmoniques, la grandeur mesurée est liée aux modes propres de ces structures. Il est connu depuis longtemps que le SNOM est une mesure de la densité locale d'états électromagnétiques (EMLDOS) [14] de la particule étudiée. Cette relation a ensuite été étendue dans le cas de structures plasmoniques en SNOM, PSTM, EELS et CL. En photonique, la EMLDOS a une définition très intuitive : en chaque point de l'espace, pour une énergie donnée et pour une polarisation du champ électrique donnée, la EMLDOS est la somme sur tous les modes propres, chacun associé à une énergie propre, du module au carré du champ électrique pondéré par une fonction delta piquée à l'énergie du mode. La EMLDOS reflète ainsi les variations spatiales de l'excitation considérée. Par ailleurs, les cartes filtrées en énergie qui sont obtenues par diverses techniques semblent reproduire les variations spatiales des ondes plasmoniques. En même temps, la théorie prédit une relation entre la EMLDOS et les expériences (SNOM, EELS...) quelque soit la nature des modes sous-jacents (photon, plasmon...). Il semble donc possible d'étendre la définition précédente de la EMLDOS à des structures plasmoniques. Cependant, il est utile de s'interroger sur le sens de la EMLDOS pour des structures dissipatives comme par exemple des métaux dissipatifs qui sous-tendent des ondes plasmoniques. En effet, pour de telles structures, les modes propres d'énergie ne sont plus clairement définis. D'autre part, beaucoup de grandeurs électromagnétiques (module, phase...) peuvent maintenant être mesurées à des échelles sous-longueur d'onde sur des nanoobjets métalliques, mais la relation entre ces grandeurs et les plasmons n'est pas encore fermement établie [27]. Par ailleurs, le lien qui existe entre les charges propres de surface, qui donnent probablement la meilleure définition des modes propres plas-

moniques, et les champs propres qui sont mesurés expérimentalement vaut la peine d'être étudié dans le cas des plasmons. En effet, dans le cas photonique, les champs électrique et magnétique sont directement les quantités d'intérêt ce qui n'est pas le cas en plasmonique. La définition précise des modes propres plasmoniques pour des systèmes dissipatifs doit être donnée et la décomposition modale de la EMLDOS, des différentes fonctions de réponse ainsi que le lien qui existe entre les modes propres et les mesures expérimentales doivent être compris. Différents points de vue du même problème semblent avoir été discutés dans les dix dernières années [28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35], mais aucune théorie générique n'a encore émergé. En particulier, il n'existe aucun modèle sur la décomposition modale de la EMLDOS plasmonique dans la limite quasistatique dissipative, c'est-à-dire celle d'intérêt pour les plasmons de surface localisés.

Dans la partie théorique de ce travail, j'ai proposé une théorie générale des modes propres plasmoniques dans l'approximation non retardée pour une particule de forme quelconque plongée dans un milieu supposé infini. Ces modes propres, qui ne dépendent que de la géométrie de la particule étudiée et que j'ai par conséquent appelés *modes propres géométriques*, sont des charges et des dipôles distribués à la surface de la particule. En raison de l'indépendance de ces modes propres vis-à-vis de la nature des milieux et de l'énergie, ces modes sont parfaitement bien définis dans le cas de structures dissipatives voire même hautement dissipatives. Une expression universelle de la EMLDOS, de l'EELS et du SNOM ont pu être exprimées en terme des modes propres géométriques. Pour la EMLDOS, l'expression obtenue est très similaire à celle qui apparaît en photonique mais elle n'avait encore jamais été démontrée en plasmonique. Les décompositions modales obtenues pour l'EELS et le SNOM m'ont permis de préciser les quantités électromagnétiques qui sont mesurées dans ces expériences. Par ailleurs, j'ai introduit, pour la première fois, une densité locale d'états pour les modes propres géométriques en raisonnant par analogie avec la EMLDOS "standard" pour les modes propres photoniques mais dont l'interprétation en terme de comptage de nombre de modes propres est encore valable pour des systèmes dissipatifs.

Introduction aux simulations numériques

Nos expériences EELS ont été complétées par des simulations numériques réalisées par notre collaborateur F. J. García de Abajo dans le régime retardé mais aussi par mes propres simulations numériques réalisées dans l'approximation non retardée. Toutes ces simulations ont été réalisées en utilisant la méthode des éléments finis de frontière (boundary element method en anglais ou BEM) dérivée des méthodes intégrales. Les recherches bibliographiques que nous avons menées sur cette méthode ont montré qu'il existe en fait deux formulations du BEM : la formulation directe [36] et la formulation indirecte [37]. Dans la suite, nous considérerons une particule de forme quelconque en présence d'une densité de charges extérieure ainsi que les quantités électromagnétiques habituelles (charges, potentiel...). Dans la formulation directe, le potentiel électrostatique est d'abord déterminé à la surface de la particule, comme solution d'une équation intégrale, puis il est ensuite déduit partout dans l'espace. Dans la formulation indirecte, c'est la densité de charges induite à la surface de la particule qui est d'abord déterminée, comme solution d'une équation intégrale, puis le potentiel est déduit partout dans l'espace à partir de la densité de charges calculée. Toutes nos simulations numériques ont été réalisées en utilisant la formulation indirecte du BEM, ce qui nous a permis de calculer la densité de charges à la surface d'une particule de forme quelconque pour chacune de ses excitations de surface, dans le contexte d'une expérience EELS dans le domaine des pertes proches (ou SNOM), ainsi que les quantités électromagnétiques d'intérêt (potentiel, champ électrique...) et les grandeurs expérimentales (EELS et SNOM). Dans le cas non retardé, les calculs ont été réalisés en utilisant le logiciel commercial COMSOL (version 3.5a) qui ne possède pas, par défaut, d'application dédiée à l'EELS. Mon travail a donc consisté à implémenter entièrement, dans ce logiciel, l'équation intégrale BEM portant sur la charge. Ces simulations numériques nous ont en particulier permis d'interpréter nos résultats expérimentaux sur des split-ring resonators.

Depuis de nombreuses années, le groupe STEM a largement contribué au développement instrumental (STEM, EELS) ainsi qu'à l'écriture des outils de dépouillement des données mais il ne possédait pas encore d'outil de simulations numériques dédié à l'EELS. Ce travail d'implémentation permet désormais au groupe STEM de posséder cet outil de simulations numériques dédié à l'EELS dans le domaine des

pertes proches.

Plan du manuscrit

Cette thèse est organisée en quatre grandes parties.

- **La partie I** est consacrée aux fondements théoriques et expérimentaux nécessaires à la compréhension de ce manuscrit. Cette partie pourra être négligée pour ceux qui souhaitent accéder directement aux résultats originaux (parties II, III et IV). Le *chapitre 1* est consacré aux équations de Maxwell dans les milieux matériels qui décrivent en particulier l'interaction d'un électron avec une particule. Le mécanisme de polarisation électronique qui apparaît dans une expérience EELS est aussi décrit. Les équations de Maxwell et les relations de constitution sont ensuite données dans l'espace réel et dans l'espace de Fourier. Cela m'a permis d'introduire les notations, les unités et les conventions utilisées dans tout le manuscrit. Finalement, l'approximation locale dans laquelle les expériences et les calculs ont été réalisés est décrite de façon très générale. Le *chapitre 2* est consacré à décrire la réponse optique d'un solide dans un champ électrique. L'expression de la permittivité diélectrique d'un gaz d'électrons est dérivée dans le modèle classique de Drude, c'est-à-dire dans l'approximation des électrons libres et indépendants. L'expression obtenue sera utilisée ensuite dans la partie IV consacrée à mes travaux théoriques. Je dérive ensuite les relations de dispersion des ondes longitudinales et transverses qui peuvent exister dans un métal ainsi que celles associées aux plasmons-polariton créés à l'interface entre deux milieux semi-infinis et à la surface d'un film mince. Ces relations seront utilisées ensuite dans la partie III consacrée aux résultats expérimentaux. Dans le *chapitre 3*, je dérive en détail les expressions de la probabilité de perte d'énergie d'un électron rapide voyageant dans un milieu homogène et infini ou en présence d'une particule. Les expressions sont dérivées entièrement dans le régime retardé et dans l'approximation non retardée en fonction du potentiel ou du champ électrique. Dans le cas non retardé, les expressions obtenues seront le point de départ pour dériver différentes expressions de la décomposition modale de l'EELS dans la partie IV. Dans le *chapitre 4*, je décris les deux formulations de la méthode des éléments finis de frontière (BEM). Afin d'éviter tout malentendu et parce que le BEM est par nature très

proche de la méthode des éléments finis (FEM), une section est consacrée aux différences qui existent entre le BEM et le FEM. Le BEM est ensuite comparé aux méthodes numériques alternatives (FDTD, DDA...) largement rencontrées en plasmonique. Afin d'introduire le formalisme que nous avons utilisé dans nos simulations numériques, le vocabulaire et les notations du BEM, différents exemples sont donnés : un exemple trivial à une dimension, un exemple à deux dimensions et un exemple à trois dimensions dans la formulation directe. Afin de préciser la méthode que j'ai utilisée dans nos simulations numériques, un autre exemple d'un problème à trois dimensions est donné dans la formulation indirecte. Finalement, la dernière section de ce chapitre est consacrée au BEM retardé qui a été utilisée par nos collaborateurs. Le *chapitre 5* est consacré au microscope électronique en transmission à balayage (STEM) que j'ai utilisé pour les expériences. Après avoir décrit son fonctionnement, je décris brièvement les différents types d'images que l'on peut réaliser avec un STEM ainsi que les différentes excitations que l'on peut étudier en EELS.

- **La partie II** est consacrée aux métamatériaux et à leurs applications. Cette partie originale, permet de situer les particules que nous avons étudiées dans le contexte très général des métamatériaux. Dans le *chapitre 6*, je définis brièvement ce que sont les métamatériaux puis je décris plus précisément ceux ayant un indice de réfraction négatif (matériaux LH). Je montre alors que la vitesse de phase et la vitesse de groupe d'une onde électromagnétique qui se propage dans un milieu LH ont un sens opposé. Les conditions de continuité du champ électrique et du champ magnétique à l'interface entre un milieu LH et un milieu conventionnel sont aussi données. Dans le *chapitre 7*, je décris plusieurs effets inhabituels qui apparaissent dans les milieux LH comme par exemple l'inversion de l'effet Doppler ou l'inversion de l'effet Čerenkov. J'explique aussi comment une lentille fabriquée dans un matériau LH permet d'imager les détails sous-longueur d'onde d'un objet. Dans le *chapitre 8*, je décris brièvement quelques résultats expérimentaux rapportés dans la littérature concernant les split-ring resonators (SRRs) étudiées d'abord dans le domaine des micro-ondes puis, quelques années après, dans le domaine des très hautes fréquences. Ce chapitre permet de mieux appréhender les phénomènes physiques qui ont lieu dans un SRR.
- **La partie III** est consacrée à nos résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie de perte d'énergie des électrons sur des SRRs individuels dans le domaine

spectral du visible et du proche infra-rouge. Le *chapitre 9* reprend à titre introductif, le chapitre 6 consacré aux métamatériaux. Dans le *chapitre 10*, je décris la méthode de lithographie électronique utilisée pour fabriquer les SRRs ainsi que la méthode utilisée dans nos simulations numériques. Les résultats de nos expériences sont finalement décrits et discutés dans le *chapitre 11*.

- **La partie IV** est consacrée à mes développements théoriques. Cette partie est entièrement originale et pourra être lue indépendamment des autres parties de ce manuscrit. Dans le *chapitre 12*, je décris le problème qui apparaît lorsque nous souhaitons étendre l'interprétation de la EMLDOS bien connue en photonique dans le cas plasmonique, ce qui motive naturellement mes développements théoriques. Dans le chapitre 13, je définis, en m'appuyant sur d'anciens travaux, un nouveau type de modes propres appelés *modes propres géométriques* d'une particule. Dans le *chapitre 14*, je dérive différentes expressions équivalentes des fonctions de réponse standards de l'électromagnétisme (fonction de Green scalaire et dyade de Green) en terme des modes propres géométriques. Finalement, je définis une nouvelle fonction de Green associée à l'équation BEM et exprimée en terme des modes propres géométriques seulement. Dans le *chapitre 15*, je dérive pour la première fois, une expression universelle de la EMLDOS pour un système plasmonique sous la forme d'une décomposition modale écrite en terme des modes propres géométrique que je compare ensuite à la EMLDOS bien connue en photonique. Finalement, la densité locale d'états géométriques d'une particule est ensuite définie formellement à partir de la fonction de Green géométrique. Dans le *chapitre 16*, différentes expressions équivalentes de l'EELS et du SNOM sont dérivées et écrites en terme des modes propres géométriques, ce qui m'a permis de préciser les quantités mesurées dans ces expériences et en particulier d'interpréter la délocalisation du signal inélastique due à l'interaction coulombienne. Finalement, la perte de cohérence spatiale des modes propres géométriques est discutée.

Afin de simplifier la lecture du manuscrit, j'ai reporté en annexe un certain nombre de démonstrations.

- L'annexe A est consacrée aux fonctions de Green et à la formulation intégrale de l'équation de Poisson. Les expressions dérivées ici seront le point de départ de la méthode des éléments finis de frontière qui a été utilisée dans nos simulations

numériques.

- Dans l'annexe B, je précise la méthode utilisée par notre collaborateur pour réaliser les simulations numériques BEM retardé qui ont complétées nos propres expériences.
- Dans l'annexe C, je dérive l'expression de la fonction de Green pour le potentiel en présence d'une interface planaire infinie, d'une particule sphérique ou d'une particule cylindrique en utilisant une méthode très souvent rencontrée dans la littérature.
- Dans l'annexe D, j'explique, sous forme de tutoriel, les différentes étapes que j'ai utilisées pour configurer le logiciel COMSOL utilisé dans nos simulations numériques. Les difficultés rencontrées y sont brièvement décrites. Le but de cette annexe est de permettre aux futurs doctorants d'accéder plus rapidement à la partie numérique de mon travail de thèse.
- Dans l'annexe E, je reprends le calcul de la fonction de Green scalaire pour le potentiel en présence d'une interface planaire infinie, d'une particule sphérique ou d'une particule cylindrique mais cette fois-ci en utilisant le formalisme de la décomposition modale que j'ai développé pendant ma thèse. De la même façon, l'expression de la dyade de Green pour le champ électrique en présence d'une interface planaire infinie est aussi dérivée.
- Dans l'annexe F, les expressions de l'EELS (en présence d'une interface planaire, d'une sphère ou d'un cylindre) et du SNOM (en présence d'une interface planaire ou d'une sphère) sont dérivées en utilisant le formalisme de la décomposition modale.
- Dans l'annexe G, je montre, pour la première fois, que le champ électrique associé à un mode propre géométrique peut être normalisé dans tout l'espace.
- Dans l'annexe H, la première relation de Kramers-Kronig est utilisée pour calculer l'intégrale sur l'énergie des fonctions de réponse qui apparaissent dans ce manuscrit.

Première partie

Fondations théoriques et expérimentales

Chapitre 1

Equations de Maxwell dans les milieux matériels

> Lorsque vous avez éliminé
> l'impossible, ce qui reste, si
> improbable soit-il, est
> nécessairement la vérité.
>
> *Le Signe des quatre*
> sir Arthur Conan Doyle

Dans les expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) que nous avons réalisées sur des split-ring resonators (SRRs) (et qui seront décrites dès le chapitre 10), l'interaction des électrons avec la particule étudiée est entièrement décrite classiquement par les équations de Maxwell. Dans ce chapitre nous rappelons, de façon synthétique, les principaux résultats concernant les équations de Maxwell dans les milieux matériels ainsi que les mécanismes de polarisation électronique et d'aimantation de ces milieux, ce qui nous permettra d'introduire les notations, le vocabulaire, les conventions et les hypothèses qui seront ensuite utilisés dans ce manuscrit.

Les équations de Maxwell permettent de décrire la propagation d'une onde électromagnétique dans les milieux matériels à condition d'inclure toutes les sources du champ électromagnétique. Il faudra tenir compte des courants macroscopiques extérieurs que l'expérimentateur peut faire varier à volonté et que l'on appelle *charges* (ou *courants*) *libres* (à ne pas confondre avec les "charges libres" d'un métal) ou plus simplement *charges extérieures* ET de tous les courants qui décrivent les transports de charges dans la matière et que l'on appelle *charges* (ou *courants*) *liées* et qui peuvent contribuer à la propagation d'une onde électromagnétique. La présence de toutes ces charges liées dans la matière rend évidement le problème extrêmement

complexe et la détermination du champ électromagnétique microscopique (ou intra-atomique) est impossible. Les seules quantités accessibles sont en fait des moyennes d'ensemble à l'échelle macroscopique du champ électromagnétique créé. Il s'agit donc de dériver les champs à l'échelle macroscopique à partir des champs ayant une échelle de variation microscopique. Ces moyennes devront être évaluées sur une échelle s_0 très grande par rapport aux dimensions atomiques mais très petite par rapport à la longueur d'onde λ du rayonnement considéré (typiquement $a_0 \ll s_0 \ll \lambda$ où $a_0 \approx 0.5\,\text{nm}$ est le rayon de Bohr). Ces inégalités sont valides pour les expériences EELS que nous avons réalisées dans le domaine énergétique de l'électron-volt (voir le chapitre 10) [1]. Les équations de Maxwell obtenues décrivant les champs moyennés seront les équations de Maxwell habituelles (voir la section 1.3), à condition d'y faire intervenir des densités de charges et de courants macroscopiques dérivées à partir des densités de polarisation. A partir de maintenant, nous supposerons que le champ appliqué est assez faible pour que la réponse du milieu soit linéaire (voir la section 1.3.2).

1.1 Polarisation électronique d'un milieu matériel

Plongé dans un champ électrique (par exemple celui créé par une densité de charges extérieure), un milieu matériel se polarise : chaque volume mésoscopique dV de ce milieu acquiert un moment dipolaire électrique $d\boldsymbol{p}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)dV$ où $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$ est appelé *vecteur polarisation* du milieu. L'étude du champ électromagnétique dans un milieu matériel est facilitée en remplaçant le milieu polarisé par [38]

- ▷ une densité volumique de charges de polarisation : $\rho_{\text{pol}}(\boldsymbol{r},t) = -\nabla\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$;
- ▷ une densité surfacique de charges de polarisation : $\sigma_{\text{pol}}(\boldsymbol{s},t) = \boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{P}$ où $\boldsymbol{n}$ est le vecteur normal orienté vers l'extérieur du milieu considéré ;
- ▷ une densité volumique de courants de polarisation : $\boldsymbol{J}_{\text{pol}}(\boldsymbol{r},t) = \dfrac{\partial\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}$.

1. Cependant, l'influence des champs locaux peut devenir important et la prise en compte de ces champs dans les calculs théoriques est alors nécessaire pour expliquer les spectres expérimentaux de perte d'énergie des électrons obtenus par exemple sur des oxydes d'Hafnium pour des énergies au-delà de 30 eV (résultats expérimentaux et théoriques non encore publiés).

Le champ électrique total est alors la superposition du champ électrique initial et du champ électrique induit, c'est-à-dire celui créé par ρ_{pol} et σ_{pol}.

Le mécanisme de polarisation électronique [2] apparaît dans une expérience EELS et est responsable de la perte d'énergie des électrons incidents de l'expérience. Le champ électrique des électrons incidents va en effet polariser en surface et en volume la particule étudiée créant ainsi une densité surfacique de charges σ_{pol} à sa surface et une densité volumique de charges ρ_{pol} à l'intérieur. Le champ électrique créé à la fois par σ_{pol} et ρ_{pol} qui s'exercera sur les électrons incidents sera responsable de leur perte d'énergie [3]. Les simulations numériques que nous avons réalisées nous ont permis de calculer σ_{pol} dans le contexte d'une expérience EELS et d'interpréter nos propres résultats expérimentaux obtenus sur des SRRs (voir la section 10.3 et le chapitre 11).

1.2 Aimantation d'un milieu matériel

Bien que nous n'ayons pas étudié de matériaux magnétiques [4], nous discutons ici à titre indicatif du mécanisme d'aimantation qui a lieu pour des matériaux magnétiques. Plongé dans un champ magnétique (par exemple celui créé par une densité de courants extérieure), un milieu matériel s'aimante : chaque volume mésoscopique dV de ce milieu acquiert un moment dipolaire magnétique $d\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r},t)dV$ où $\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r},t)$ est appelé *vecteur aimantation* du milieu. L'étude du champ électromagnétique dans un milieu matériel est facilitée en remplaçant le milieu aimanté par [38]

- une densité volumique de courants d'aimantation : $\boldsymbol{J}_{\text{m}}(\boldsymbol{r},t) = \nabla \times \boldsymbol{M}(\boldsymbol{r},t)$;
- une densité surfacique de courants d'aimantation : $\boldsymbol{J}_{\text{sm}} = \boldsymbol{M} \times \boldsymbol{n}$ où $\boldsymbol{n}$ est le vecteur normal orienté vers l'extérieur du milieu considéré.

2. En fait dans un milieu matériel quelconque, il existe trois types de polarisation : la polarisation électronique, la polarisation ionique et la polarisation d'orientation. Dans les matériaux que nous avons étudiés par EELS dans le domaine énergétique de l'électron-volt, le mécanisme de polarisation électronique est le plus important et donc nous ne discuterons que de ce mécanisme dans la suite de ce manuscrit en oubliant les autres types de polarisation.

3. Plus précisément, σ_{pol} sera liée à l'excitation des plasmons de surface de la particule et ρ_{pol} à l'excitation des plasmons de volume des milieux traversés par les électrons incidents (ces excitations seront décrites plus loin dans le manuscrit).

4. Nous verrons que les split-ring resonators (SRRs) que nous avons étudiés exhibent cependant un moment magnétique artificiel alors que le milieu constituant les SRRs est non magnétique.

Le champ magnétique total est alors la superposition du champ magnétique initial et du champ magnétique induit, c'est-à-dire celui créé par $\boldsymbol{J}_{\mathrm{m}}$, $\boldsymbol{J}_{\mathrm{sm}}$ et $\boldsymbol{J}_{\mathrm{pol}}$.

1.3 Equations de Maxwell macroscopiques

1.3.1 Equations de Maxwell dans l'espace réel

Ici nous utilisons le système d'unité CGS (gaussien) pour décrire les champs électromagnétiques. Dans un milieu matériel, nous pouvons utiliser les équations de Maxwell dans le vide, à condition de tenir compte des densités volumiques de charges de polarisation et des densités de courants de polarisation et d'aimantation induites dans ce milieu. Afin de ne faire apparaître dans ces équations que les charges et courants extérieurs (c'est-à-dire ce qui est connu et imposé par l'expérimentateur), nous devons introduire le vecteur déplacement électrique qui est lié à la polarisation du milieu par la relation $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) + 4\pi\boldsymbol{P}(\boldsymbol{r},t)$ et le vecteur excitation magnétique qui est lié à l'aimantation du milieu (lorsque le milieu est magnétique) par la relation $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) - 4\pi\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r},t)$. Les équations de Maxwell s'écrivent dans le milieu [38]

$$\begin{cases} \nabla \times \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) &= -\dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} & \text{(1.1a)} \\ \nabla \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t) &= \dfrac{4\pi}{c}\boldsymbol{J}^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r},t) + \dfrac{1}{c}\dfrac{\partial \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} & \text{(1.1b)} \\ \nabla \cdot \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t) &= 4\pi\rho^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r},t) & \text{(1.1c)} \\ \nabla \cdot \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) &= 0, & \text{(1.1d)} \end{cases}$$

où $\boldsymbol{E}$ est le *champ électrique*, $\boldsymbol{D}$ est le *déplacement électrique*, $\boldsymbol{H}$ est l'*excitation magnétique* (aussi appelé *champ magnétique*), $\boldsymbol{B}$ est l'*induction magnétique*, $\boldsymbol{J}^{\mathrm{ext}}$ est la densité de courants extérieure et ρ^{ext} est la densité de charges extérieure.

Equation de continuité. En combinant les équations (1.1b) et (1.1c) et en tenant compte du fait que $\nabla \cdot (\nabla \times \boldsymbol{H}) = 0$, on obtient l'équation de continuité

$$\frac{\partial \rho^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t} + \nabla \cdot \boldsymbol{J}^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r},t) = 0, \tag{1.2}$$

qui traduit la conservation de la charge électrique [5].

1.3.2 Relations de constitution pour un milieu linéaire et dispersif

Les équations de Maxwell ne permettent pas à elles seules de déterminer les différents champs existant dans le milieu même si les densités de charges et de courants extérieures sont connues. Pour résoudre ces équations, il faut leur adjoindre les relations qui relient les champs $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{D}$ et $\boldsymbol{B}$ entre eux (ces relations sont appelées *relations de constitution*). Dans un milieu, que l'on supposera linéaire et non chiral, elles s'écrivent

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t) = \int d\boldsymbol{r}' \int dt' \; \bar{\bar{\epsilon}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}', t-t')\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}', t') \tag{1.3}$$

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t) = \int d\boldsymbol{r}' \int dt' \; \bar{\bar{\mu}}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}', t-t')\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}', t'), \tag{1.4}$$

où $\bar{\bar{\epsilon}}$ et $\bar{\bar{\mu}}$ sont des tenseurs 3×3 pour un milieu anisotrope, appelés respectivement *tenseur de permittivité* et *tenseur de perméabilité* et qui sont complexes si le milieu est dissipatif [6]. Pour un milieu isotrope, ces tenseurs sont proportionnels au tenseur unité et peuvent donc s'identifier à des scalaires. Dans la suite de ce manuscrit, nous supposerons que les milieux sont isotropes et nous noterons simplement ϵ et μ respectivement la permittivité et la perméabilité scalaire des milieux considérés. La relation (1.3) (ou (1.4)) montre que le déplacement électrique $\boldsymbol{D}$ (ou $\boldsymbol{B}$) à l'instant t dépend du champ électrique $\boldsymbol{E}$ (ou du champ magnétique $\boldsymbol{H}$) à tous les instants t' précédant t (dispersion temporelle), c'est-à-dire qu'il existe une relation non locale entre $\boldsymbol{D}$ et $\boldsymbol{E}$. Le déplacement en un point $\boldsymbol{r}$ dépend aussi de la valeur du champ électrique en tous les points voisins $\boldsymbol{r}'$ (dispersion spatiale). Dans la section 1.3.5, nous discuterons le cas où ces relations peuvent être rendues locales (approximation locale) et qui correspondent en fait à la situation rencontrée dans nos expériences.

5. Notons que les équations de Maxwell (1.1a-1.1d) écrites dans l'espace réel sont des équations aux dérivées partielles et par conséquent sont non locales. Nous verrons en 1.3.4 que ces équations deviennent strictement locales dans l'espace de Fourier.

6. Dans le contexte de la théorie de la réponse linéaire, $\bar{\bar{\epsilon}}$ et $\bar{\bar{\mu}}$ sont les fonctions de réponse en espace et en temps du milieu soumis respectivement à un champ électrique et à un champ magnétique.

Equation de Helmholtz. En combinant les équations (1.1a) et (1.1b) dans un milieu non magnétique ($\mu = 1$) et de permittivité diélectrique locale $\epsilon(\omega)$ et en l'absence de courant extérieur ($\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{0}$) puis en utilisant l'identité vectorielle

$$\nabla \times \nabla \times \boldsymbol{E} = \nabla(\nabla \cdot \boldsymbol{E}) - \Delta \boldsymbol{E} = -\Delta \boldsymbol{E}, \tag{1.5}$$

où on a utilisé le fait que $\nabla \cdot \boldsymbol{E} = \boldsymbol{0}$ (absence de source), on obtient l'équation de Helmholtz (équation de propagation du champ électrique)

$$\Delta \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = \frac{\epsilon(\omega)}{c^2} \frac{\partial^2 \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t^2}. \tag{1.6}$$

Cette équation sera utilisée dans le chapitre 7 consacré aux métamatériaux.

1.3.3 Relations de continuité à l'interface entre deux milieux

Les équations de Maxwell précédentes permettent de déterminer les relations de continuité associées aux champs $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$, $\boldsymbol{D}$ et $\boldsymbol{B}$ à l'interface entre deux milieux. A la surface de séparation entre deux milieux 1 et 2, on a [38] :

– continuité de la composante tangentielle de $\boldsymbol{E}$:

$$\boldsymbol{n}_{12} \times (\boldsymbol{E}_2 - \boldsymbol{E}_1) = \boldsymbol{0}; \tag{1.7}$$

– discontinuité de la composante tangentielle de $\boldsymbol{H}$:

$$\boldsymbol{n}_{12} \times (\boldsymbol{H}_2 - \boldsymbol{H}_1) = \frac{4\pi}{c} \boldsymbol{J}_s^{\text{ext}}; \tag{1.8}$$

– discontinuité de la composante normale de $\boldsymbol{D}$:

$$\boldsymbol{n}_{12} \cdot (\boldsymbol{D}_2 - \boldsymbol{D}_1) = 4\pi\sigma^{\text{ext}}; \tag{1.9}$$

– continuité de la composante normale de $\boldsymbol{B}$:

$$\boldsymbol{n}_{12} \cdot (\boldsymbol{B}_2 - \boldsymbol{B}_1) = 0, \tag{1.10}$$

où σ^{ext} et $\boldsymbol{J}_s^{\text{ext}}$ sont respectivement la densité de charges et de courants extérieurs distribués sur la surface de séparation entre les deux milieux et $\boldsymbol{n}_{12}$ est le vecteur normal à la surface dirigé du milieu 1 vers le milieu 2.

1.3.4 Equations de Maxwell dans l'espace de Fourier

Afin de dériver les relations de dispersion des ondes longitudinale et transverse qui peuvent exister dans un solide [voir Eq. (2.9)] et aussi pour simplifier la discussion sur l'approximation locale (voir la section 1.3.5), nous avons besoin d'écrire les équations de Maxwell et les relations de constitution dans l'espace de Fourier. Les conventions utilisées dans ce manuscrit pour définir les transformées de Fourier spatiale et temporelle d'une fonction sont les suivantes :

▷ pour une fonction temporelle

$$\left\{ \begin{array}{rcl} f(t) & = & \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ f(\omega)e^{-i\omega t} \qquad (1.11a) \\ f(\omega) & = & \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} dt\ f(t)e^{i\omega t}, \qquad (1.11b) \end{array} \right.$$

▷ pour une fonction spatiale

$$\left\{ \begin{array}{rcl} g(\boldsymbol{r}) & = & \dfrac{1}{(2\pi)^3}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{k}\ g(\boldsymbol{k})e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \qquad (1.12a) \\ g(\boldsymbol{k}) & = & \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{r}\ g(\boldsymbol{r})e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} \qquad (1.12b) \end{array} \right.$$

et une combinaison de ces conventions pour une fonction à la fois spatiale et temporelle. On notera $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)$, $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{k},\omega)$, $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\omega)$ et $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega)$ les transformées de Fourier spatiale et temporelle de $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)$, $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},t)$, $\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},t)$ et $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},t)$ respectivement. Le passage d'une représentation à une autre se fait en utilisant les conventions (1.11) et (1.12)

$$\begin{cases} \boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) &= \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{r} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t)e^{-i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)} & \text{(1.13a)} \\ \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) &= \dfrac{1}{(2\pi)^4}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{k} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}, & \text{(1.13b)} \end{cases}$$

où nous avons utilisé la même notation pour le champ décrit dans l'espace réel et ce même champ décrit dans l'espace de Fourier pour ne pas alourdir les notations. L'équation (1.13) nous permet d'exprimer les équations de Maxwell dans l'espace de Fourier [7]

$$\begin{cases} \boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) &= \dfrac{\omega}{c}\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\omega) & \text{(1.14a)} \\ \boldsymbol{k}\times\boldsymbol{H}(\boldsymbol{k},\omega) &= -i\dfrac{4\pi}{c}\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega) - \dfrac{\omega}{c}\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega) & \text{(1.14b)} \\ \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega) &= -4\pi i\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega) & \text{(1.14c)} \\ \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\omega) &= 0. & \text{(1.14d)} \end{cases}$$

Equation de Helmholtz dans l'espace des fréquences angulaires. En combinant les équations (1.1a) et (1.1b) dans un milieu non magnétique ($\mu = 1$) de permittivité diélectrique $\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)$ (dans l'espace des fréquences angulaires), on obtient l'équation de Helmholtz [8] qui décrit la propagation du champ électrique dans l'espace des fréquences angulaires et en présence d'un courant extérieur

$$\nabla\times\nabla\times\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) - \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{4\pi}{c^2}i\omega\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega). \tag{1.15}$$

Cette équation sera utilisée dans le chapitre 3 consacré à la perte d'énergie d'un électron rapide en présence d'un milieu matériel.

Par ailleurs, les relations de constitution (1.3) et (1.4) deviennent dans l'espace de Fourier (le produit de convolution dans l'espace réel devient un produit algébrique dans l'espace de Fourier)

7. Alors que les équations de Maxwell sont non locales dans l'espace réel, les expressions (1.14a-1.14d) montrent qu'elles deviennent strictement locales dans l'espace de Fourier.

8. La dérivée $\dfrac{\partial\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},t)}{\partial t}$ devient simplement $-i\omega\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)$ dans l'espace des fréquences angulaires.

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega) = \epsilon(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{1.16}$$

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\omega) = \mu(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{H}(\boldsymbol{k},\omega). \tag{1.17}$$

1.3.5 Approximation locale

La relation de constitution (1.16) [9] montre que la permittivité diélectrique dépend à la fois du vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ et de la fréquence angulaire ω. En particulier, cela signifie, que le déplacement électrique en un point $\boldsymbol{r}$ dépend du champ électrique partout autour de $\boldsymbol{r}$. Nous pouvons cependant imposer une réponse spatialement locale en écrivant, dans l'espace réel

$$\epsilon(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')\epsilon(t-t'), \tag{1.18}$$

ce qui conduit, dans l'espace de Fourier à

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega) = \epsilon(\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{1.19}$$

au lieu de la relation (1.16). Puisque

$$\epsilon(\omega) = \lim_{\boldsymbol{k}\to\boldsymbol{0}} \epsilon(\boldsymbol{k},\omega), \tag{1.20}$$

avec $|\boldsymbol{k}| = 2\pi/\lambda$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement du problème, l'approximation locale est valide dans le régime des grandes longueurs d'onde. Plus précisément, cette approximation est valable lorsque la variation spatiale des champs est petite comparée au libre parcours moyen des électrons dans le milieu, ce qui sera toujours le cas pour un métal ($l \approx 100\,\text{Å}$) dans le domaine du visible ($\lambda \sim 10^3 - 10^4\,\text{Å}$). Dans la section 5.2, nous préciserons encore ces hypothèses en terme de vecteur d'onde transféré au milieu par la source extérieure et la validité de l'approximation locale dans le contexte des expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons que nous avons menées.

9. Les expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons, comme celles que nous avons réalisées et qui nous intéressent ici, ne sont sensibles qu'au champ électrique excitateur, nous ne reparlerons désormais plus de la relation de constitution (1.17) qui fait intervenir le champ magnétique. Une description de (1.17) ainsi que de la perméabilité magnétique peut être trouvée par exemple dans [39].

Chapitre 2

Réponse optique d'un solide soumis à un champ électrique

La logique sauve l'ennui.

La ligue des rouquins
sir Arthur Conan Doyle

2.1 Modèle classique de Drude-Sommerfeld

Le modèle de Drude-Sommerfeld que nous avons utilisé dans nos simulations numériques décrit classiquement et simplement la réponse optique des électrons contenus à l'intérieur d'un solide. Ce modèle est particulièrement bien adapté pour décrire la réponse optique d'un métal dans le domaine infra-rouge. Il permet d'obtenir l'expression de la permittivité diélectrique du gaz d'électrons en fonction de la fréquence angulaire du champ électrique excitateur [40]. Comme cette expression sera réutilisée dans le chapitre 15, nous allons ici la dériver en détaillant les étapes de la démonstration. Les électrons seront décrits classiquement, c'est-à-dire qu'ils seront représentés par une particule ponctuelle confinée à l'intérieur du volume limité par l'extension du solide. Nous supposerons que les charges positives responsables de la neutralité du métal sont immobiles. Nous supposerons de plus que les électrons sont ralentis à cause des collisions au sein du solide mais qu'entre deux collisions les électrons n'interagissent ni entre eux (approximation des électrons indépendants) ni avec les charges positives (approximation des électrons libres). Tous les calculs seront effectués dans l'approximation locale ($\boldsymbol{k} = \boldsymbol{0}$) et pour rendre plus "académique" cette section, nous considérerons une composante sinusoïdale du champ électrique de la forme $\boldsymbol{E}(t) = \boldsymbol{E}_0 e^{-i\omega t}$. Le principe fondamental de la dynamique permet de

décrire classiquement le mouvement d'un électron dans le milieu [1]

$$m_e \frac{d^2\boldsymbol{r}(t)}{dt^2} + m_e\Gamma\frac{d\boldsymbol{r}(t)}{dt} = e\boldsymbol{E}_0 e^{-i\omega t}, \tag{2.1}$$

où m_e et e sont respectivement la masse et la charge effective d'un électron dans le solide. Le terme en $\Gamma\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}$ est un terme de frottement visqueux qui rend compte des différents processus de diffusion des électrons dans le solide et donc de leur amortissement [2].

En supposant que $\boldsymbol{r}(t) = \boldsymbol{r}_0 e^{-i\omega t}$, l'équation (2.1) donne

$$\boldsymbol{r}_0 = \frac{-e}{m_e\omega^2 + i\omega m_e\Gamma}\boldsymbol{E}_0. \tag{2.2}$$

On en déduit l'expression de la polarisation du milieu : $\boldsymbol{P} = ne\boldsymbol{r}$ où n est la densité électronique dans le solide

$$\boldsymbol{P}_0 e^{-i\omega t} = \frac{-ne^2}{m_e\omega^2 + i\omega m_e\Gamma}\boldsymbol{E}_0 e^{-i\omega t}. \tag{2.3}$$

La permittivité diélectrique $\epsilon(\omega)$ du solide, définie ici par la relation $\boldsymbol{P}_0 = \frac{1}{4\pi}\left[\epsilon(\omega) - 1\right]\boldsymbol{E}_0$, s'obtient alors facilement par identification avec (2.3) :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \tag{2.4}$$

$$= 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i\frac{\Gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}, \tag{2.5}$$

où nous avons posé $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m_e}}$ (appelée *pulsation plasma* ou *pulsation plasma électrique* pour insister sur son lien avec le champ électrique). Dans la section 2.9, nous verrons que cette pulsation est en fait la pulsation (classique) des ondes longitudinales qui peuvent se propager dans le milieu et qui peut être mesurée dans une expérience de spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

1. On utilise toujours le système d'unité CGS.
2. Le terme d'amortissement Γ est en fait lié au libre parcours moyen l des électrons dans le solide entre deux collisions : $\Gamma = v_f/l$ (v_f : vitesse de Fermi).

2.1.1 Modèle classique de Drude-Lorentz pour les transitions interbandes

Le modèle précédent décrit très bien les propriétés optiques des métaux dans le domaine infra-rouge mais ne permet pas de décrire correctement ce qui se passe dans le domaine du visible où les électrons de cœur du métal peuvent être excités vers la bande de conduction (transition interbande). La réponse optique de ces électrons peut cependant être modélisée en reprenant le modèle précédent mais en ajoutant une "force de rappel" $\boldsymbol{f} = -\alpha \boldsymbol{r}$ ($\alpha > 0$) dans l'équation du mouvement des électrons de cœur

$$\tilde{m}_e \frac{d^2\boldsymbol{r}(t)}{dt^2} + \tilde{m}_e \gamma \frac{d\boldsymbol{r}(t)}{dt} + \alpha \boldsymbol{r} = e\boldsymbol{E}_0 e^{-i\omega t}, \tag{2.6}$$

où $\tilde{m}_e$ est maintenant la masse effective des électrons de cœur et γ décrit l'amortissement radiatif de ces électrons. Par une démonstration analogue à celle que nous avons utilisée précédemment, on trouve l'expression de la permittivité diélectrique locale associée aux électrons de cœur

$$\epsilon_{\text{interbande}}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \tag{2.7}$$

$$= 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} + i\frac{\gamma\tilde{\omega}_p^2\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}, \tag{2.8}$$

où nous avons posé $\tilde{\omega}_p = \sqrt{\frac{4\pi\tilde{n}e^2}{\tilde{m}_e}}$ ($\tilde{n}$ est la densité électronique des électrons de cœur).

2.2 Ondes longitudinales et transverses dans un gaz d'électrons

Dans les expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons qui sont réalisées sur des nanoparticules, une partie de l'énergie perdue par les électrons incidents est due à l'excitation d'ondes électromagnétiques longitudinales dans tous les milieux traversés par ces électrons et pour lesquelles la direction du champ électrique est parallèle au vecteur d'onde de l'onde. Ces ondes longitudinales sont appelées *plas-*

mons de volume et peuvent apparaître aussi bien dans un milieu idéalement infini ou limité par une surface (nanoparticule...). Ici, nous montrons qu'en plus de ces ondes longitudinales, il peut exister dans le milieu des ondes électromagnétiques transverses pour lesquelles la direction du champ électrique est perpendiculaire au vecteur d'onde de l'onde. Les relations de dispersion (relations $\omega(k)$) associées aux ondes longitudinales et transverses seront dérivées et les résultats que l'on peut obtenir aussi par un traitement quantique seront aussi brièvement mentionnés pour les ondes longitudinales ce qui nous permettra de discuter de nouveau plus loin de l'approximation locale dans le contexte des expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons.

On s'intéresse ici à la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu isotrope, infini et non magnétique décrit par la permittivité diélectrique locale de Drude (2.4). Nous négligerons dans un premier temps l'influence des collisions dans le milieu et donc la dissipation puis nous la prendrons en compte, ce qui reviendra à ajouter une "force de frottement" dans l'équation du mouvement des électrons. En faisant le produit vectoriel de (1.14a) avec $\boldsymbol{k}$, en utilisant l'équation (1.14b) et le fait que le milieu est non magnétique ($\boldsymbol{M} = \boldsymbol{0}$ et donc $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{B}$) et qu'il n'y a pas de courant extérieur ($\boldsymbol{J}^{\text{ext}} = \boldsymbol{0}$)[3], on obtient l'équation de propagation du champ électrique dans l'espace de Fourier

$$\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{k} \times \boldsymbol{E}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{c^2}(\omega^2 - \omega_p^2)\boldsymbol{E}(\mathbf{k}, \omega), \tag{2.9}$$

où $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{m_e}}$ et où la permittivité diélectrique de Drude locale (2.4) avec $\Gamma = 0$ a été utilisée.

En projetant la relation (2.9) dans la direction du vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ puis dans le plan perpendiculaire au vecteur d'onde, on obtient séparément les équations qui décrivent

3. Dans ce système il n'y a en effet que les "charges internes" qui se déplacent sous l'effet du champ électrique. Ces charges internes sont incluses dans la définition de ϵ et ne doivent donc pas être considérées comme des charges "extérieures".

la partie longitudinale et transverse du champ électrique

$$\begin{cases} (\omega^2 - \omega_p^2)\boldsymbol{E}^{\parallel} &= \mathbf{0} & \text{(2.10a)} \\ (\omega^2 - \omega_p^2)\boldsymbol{E}^{\perp} &= k^2c^2\boldsymbol{E}^{\perp}. & \text{(2.10b)} \end{cases}$$

Ondes longitudinales. L'expression (2.10a) montre que l'existence d'une onde longitudinale dans le milieu, appelée *oscillation plasma* ou *plasmon de volume* dans le contexte de la plasmonique, est soumise à la condition

$$\omega = \omega_p \text{ (traitement classique)}, \tag{2.11}$$

c'est-à-dire que ces ondes ne dispersent pas dans l'approche classique que nous venons de faire. Dans l'approche quantique, la fonction d'onde du plasmon de volume peut être vue comme une somme cohérente de fonctions d'onde associées à des excitations électrons/trous. En supposant que les paires électrons/trous de moment cinétique différent ne sont pas couplées et en négligeant le potentiel d'échange (approximation de la phase aléatoire, RPA), la relation non dispersive $\omega = \omega_p$ précédente devient dispersive [41]

$$\omega \approx \sqrt{\omega_p^2 + \frac{3}{5}v_f^2q^2} \text{ (traitement quantique RPA)}, \tag{2.12}$$

où les termes en q^4 et plus ont été négligés [4]. La relation de dispersion (2.12) est représentée en Fig. 2.1. Dans les expériences EELS que nous avons menées, le moment transféré q sera toujours très inférieur à k_f (vecteur d'onde de Fermi) et on pourra considérer que le mode plasmon de volume ne disperse pas (voir Fig. 2.1).

Ondes transverses. L'expression (2.10b) montre que lorsque $\omega \neq \omega_p$, la partie longitudinale de l'onde est nulle mais qu'une onde transverse traverse le milieu à la condition que

$$k^2c^2 = \omega^2 - \omega_p^2 \text{ (sans dissipation)}. \tag{2.13}$$

Dans la zone $\omega < \omega_p$, k devient imaginaire pure et le milieu n'est pas transparent : lorsque le milieu est limité par une surface, une onde arrivant sur celui-ci sera totale-

4. Nous notons q le moment transféré afin d'utiliser les mêmes notations que celles qui apparaissent dans la théorie quantique des champs dans laquelle (2.12) est dérivée.

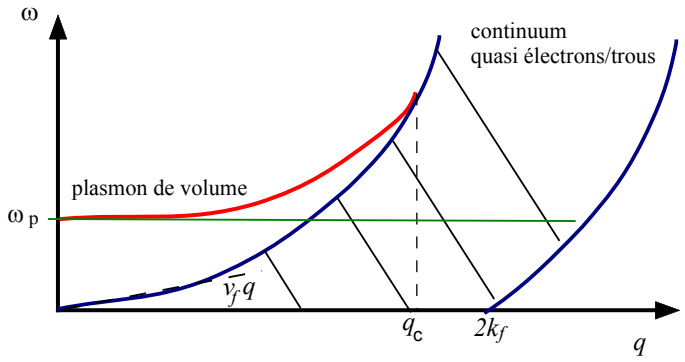


FIGURE 2.1 – *En rouge : courbe de dispersion du plasmon de volume obtenue en utilisant un traitement quantique dans l'approximation de la phase aléatoire (RPA). Le plasmon de volume ne disperse quasiment pas tant que $q \ll k_f$. En vert : courbe de dispersion du plasmon de volume obtenue en utilisant un traitement purement classique (voir 2.11). Le plasmon de volume ne disperse jamais classiquement pour n'importe quel moment transféré.*

ment réfléchie et donnera naissance à une onde évanescente s'étendant sur quelques longueurs d'onde de part et d'autre de la surface du milieu. Dans la zone $\omega > \omega_p$, le milieu est transparent et l'onde pourra se propager dans celui-ci. La relation de dispersion (2.13) est représentée en Fig. 2.2 (a)

Pour la solution longitudinale, l'effet des collisions (et donc de la dissipation) dans le milieu induit une décroissance exponentielle de l'amplitude des oscillations. Pour la solution transverse, la relation de dispersion (2.13) est modifiée et devient

$$k^2c^2 = \omega^2 - \frac{\omega\omega_p^2}{\omega + i\Gamma} \text{ (avec dissipation)}, \tag{2.14}$$

et k devient une quantité complexe dont la partie réelle décrit la propagation de l'onde dans le milieu et la partie imaginaire décrit son amortissement.

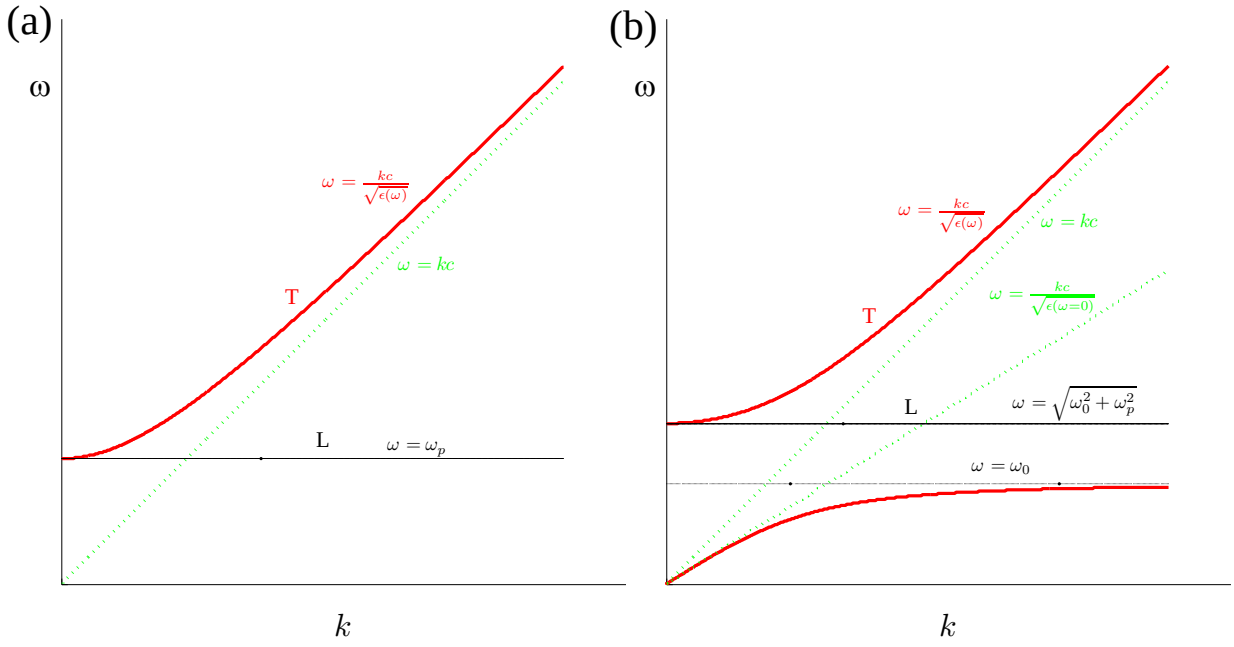


FIGURE 2.2 – *(a) Allures des courbes de dispersion dans un métal, décrit par le modèle de Drude (2.4), associées aux ondes longitudinales (notées L et représentées en noir) et aux ondes transverses (notées T et représentées en rouge). (b) Allures des courbes de dispersion des ondes longitudinales et transverses dans un métal décrit par le modèle de Drude (2.7) incluant une transition interbande à* ω_0*. La courbe de dispersion de la lumière est représentée en vert.*

2.3 Plasmons-polariton de surface

Les expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) qui sont réalisées sur des nanoparticules métalliques pour des pertes d'énergie de l'ordre l'eV mettent en jeu, en plus des excitations de volume dont nous avons parlé dans la section précédente, des excitations de surface appelées *plasmons-polariton de surface* et qui sont des ondes électromagnétiques se propageant à la surface des nanoparticules et qui sont évanescentes de part et d'autre de cette surface [5]. Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont en fait entièrement déterminées par celles de leur plasmon de surface (énergie, distribution spatiale, relations de dispersion...) [7, 8]. Afin de pouvoir interpréter nos propres résultats expérimentaux obtenus en EELS sur des split-ring resonators (voir la partie 11), nous allons dériver ici la relation de dispersion associée aux plasmons-polariton de surface d'abord dans le cas "académique" d'une interface planaire séparant deux milieux semi-infinis puis nous donnerons les résultats dans le cas plus réaliste d'un film mince. Les calculs seront effectués dans le régime retardé et les milieux seront décrits par une permittivité diélectrique de Drude locale sans dissipation. Le comportement des relations de dispersion obtenues dans l'approximation non retardée sera ensuite étudié.

2.3.1 Plasmons-polariton à l'interface entre deux milieux semi-infinis

Considérons une interface planaire contenue dans le plan xOy séparant deux milieux semi-infinis non magnétiques décrits par la permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ ($z < 0$) et $\epsilon_2(\omega)$ ($z > 0$) (voir Fig. 2.3).

5. Le terme "polariton" insiste sur le fait que pour ces excitations, l'oscillation des électrons à la surface des particules est couplée au champ de lumière. Nous verrons plus loin que ce couplage tend vers 0 dans l'approximation non retardée, c'est-à-dire dans la limite où la vitesse de la lumière tend vers l'infini, c'est-à-dire encore en négligeant les effets de retard de l'interaction coulombienne. Dans cette limite, on pourra se contenter de parler de "plasmon" de surface à la place de "plasmon-polariton". C'est en fait quasiment dans cette limite que nos expériences de spectroscopie EELS ont été réalisées.

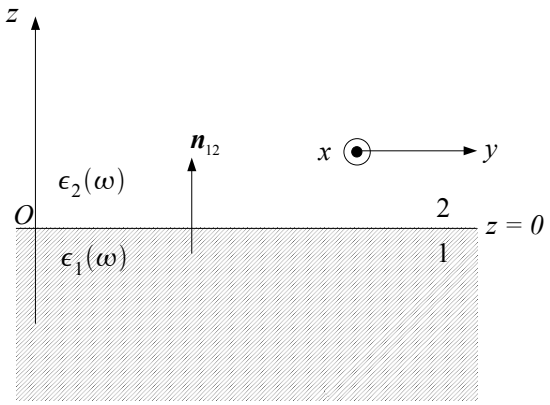


FIGURE 2.3 – *Interface planaire infinie séparant un milieu 1 de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et un milieu 2 de permittivité diélectrique locale $\epsilon_2(\omega)$.*

Pour cette géométrie, les solutions des équations de Maxwell peuvent être classées en ondes polarisées s pour lesquelles le champ électrique est parallèle à l'interface et en ondes polarisées p pour lesquelles c'est le champ magnétique qui est parallèle à l'interface. On cherche ici une solution particulière des équations de Maxwell correspondant à l'excitation d'un plasmon-polariton de surface qui se propage à l'interface entre ces deux milieux et qui soit évanescente de part et d'autre de cette interface, c'est-à-dire selon z. Puisque l'on impose à ce que l'onde se propage dans le plan xOy alors c'est que son champ électrique doit être perpendiculaire à cette interface et son champ magnétique doit être contenu dans le plan de l'interface, ce qui implique que cette onde de surface ne puisse exister qu'en polarisation p. Dans la suite, on va supposer que l'onde se propage seulement suivant l'axe Ox. Le champ électrique et le champ magnétique associés à ce plasmon-polariton de surface sont donc de la forme ($i = 1$ ou 2)

$$\begin{cases} \boldsymbol{E}_i &= (E_{ix}, 0, E_{iz}) e^{-\kappa_{iz}|z|} e^{i(q_{ix}x - \omega t)} & \text{(2.15a)} \\ \\ \boldsymbol{B}_i &= (0, B_{iy}, 0) e^{-\kappa_{iz}|z|} e^{i(q_{ix}x - \omega t)}, & \text{(2.15b)} \end{cases}$$

où on a écrit le vecteur d'onde de l'onde sous la forme $\boldsymbol{k}_i = (q_{ix}, 0, i\kappa_{iz})$ correspondant à une onde qui se propage dans la direction x et évanescente dans la direction z.

En substituant les expressions (2.15a) et (2.15b) dans (1.1b) (avec $\boldsymbol{J}^{\text{ext}} = \boldsymbol{0}$)

et en tenant compte du fait que $\boldsymbol{D}_i = \epsilon_i(\omega)\boldsymbol{E}_i$ (approximation locale) et $\boldsymbol{H}_i = \boldsymbol{B}_i$ (milieux non magnétiques), on trouve

$$\begin{cases} iB_{1y}\kappa_{1z} &= -\dfrac{\omega}{c}\epsilon_1(\omega)E_{1x} & \text{(2.16a)} \\ iB_{2y}\kappa_{2z} &= +\dfrac{\omega}{c}\epsilon_2(\omega)E_{2x}. & \text{(2.16b)} \end{cases}$$

En substituant (2.15a) dans l'équation de Helmholtz (1.6), on obtient

$$\begin{cases} \kappa_{1z} &= \sqrt{q_{1x}^2 - \epsilon_1(\omega)\dfrac{\omega^2}{c^2}} & \text{(2.17a)} \\ \kappa_{2z} &= \sqrt{q_{2x}^2 - \epsilon_2(\omega)\dfrac{\omega^2}{c^2}}. & \text{(2.17b)} \end{cases}$$

Il y a de plus continuité des composantes parallèles de $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{B}$ à la traversée de l'interface en $z = 0$, c'est-à-dire que $\boldsymbol{n}_{12} \times (\boldsymbol{E}_2 - \boldsymbol{E}_1)|_{z=0} = \boldsymbol{0}$ et $\boldsymbol{n}_{12} \times (\boldsymbol{B}_2 - \boldsymbol{B}_1)|_{z=0} = \boldsymbol{0}$, où $\boldsymbol{n}_{12}$ est un vecteur normal orienté du milieu 1 vers le milieu 2 (voir Fig. 2.3), c'est-à-dire que

$$\begin{cases} E_{2x} &= E_{1x} & \text{(2.18a)} \\ B_{2y} &= B_{1y}. & \text{(2.18b)} \end{cases}$$

En divisant membre à membre (2.16a) et (2.16b) et en tenant compte de (2.18a) et (2.18b), on obtient la relation

$$\frac{\kappa_{1z}}{\epsilon_1(\omega)} + \frac{\kappa_{2z}}{\epsilon_2(\omega)} = 0. \tag{2.19}$$

En utilisant maintenant (2.17a) et (2.17b) et en tenant compte de la continuité du vecteur d'onde q_x en $z = 0$ ($q_{1x} = q_{2x} \equiv q$), l'expression (2.19) devient

$$\frac{\sqrt{q^2 - \epsilon_1(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}}}{\epsilon_1(\omega)} + \frac{\sqrt{q^2 - \epsilon_2(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}}}{\epsilon_2(\omega)} = 0, \tag{2.20}$$

c'est-à-dire encore

$$q^2 = \frac{\epsilon_1(\omega)\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)}\frac{\omega^2}{c^2}, \tag{2.21}$$

ce qui donne une autre expression de κ_{iz} si on utilise (2.17a) et (2.17b)

$$\kappa_{iz}^2 = -\frac{\epsilon_i^2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)}\frac{\omega^2}{c^2}. \tag{2.22}$$

Les expressions (2.21) et (2.22) montrent que l'existence du plasmon-polariton de surface est soumise aux conditions

$$\begin{cases} \epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega) < 0 & \text{(2.23a)} \\ \epsilon_1(\omega)\cdot\epsilon_2(\omega) < 0, & \text{(2.23b)} \end{cases}$$

puisqu'à la fois q^2 et κ_{iz}^2 doivent être positifs.

Rappelons que jusque là, nous n'avons précisé aucun modèle pour $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$. Nous allons maintenant supposer que le milieu 2 est le vide ($\epsilon_2(\omega) = 1$) et que le milieu 1 est décrit par le modèle de Drude local dans lequel on néglige la dissipation ($\Gamma \approx 0$), c'est-à-dire que

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \tag{2.24}$$

En substituant (2.24) dans (2.21) et en prenant $\epsilon_2(\omega) = 1$, on obtient la relation de dispersion associée au plasmon-polariton qui se propage à l'interface entre les deux milieux

$$q(\omega) = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\omega^2-\omega_p^2}{\omega^2-\omega_p^2}}, \tag{2.25}$$

c'est-à-dire, en exprimant plutôt ω en fonction de k_x

$$\omega^4 - \omega^2(\omega_p^2 + 2q^2c^2) + \omega_p^2 q^2 c^2 = 0. \tag{2.26}$$

Nous obtenons une équation bicarrée dont les solutions sont obtenues après avoir calculé son discriminant : $\Delta = \omega_p^4 + 4q^4c^4 > 0$. On trouve

$$\omega_{\pm}^2(q) = \frac{\omega_p^2}{2} + q^2c^2 \pm \sqrt{\frac{\omega_p^4}{4} + q^4c^4}, \tag{2.27}$$

puis finalement

$$\omega_{\pm}(q) = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{2} + q^2c^2 \pm \sqrt{\frac{\omega_p^4}{4} + q^4c^4}}. \tag{2.28}$$

La relation de dispersion (2.28), qui est représentée en figure 2.4, montre deux branches (en rouge sur la figure) : une à haute énergie ($\omega \geq \omega_p$) et une autre à basse énergie ($0 \leq \omega < \omega_p/\sqrt{2}$). La branche de haute énergie, appelée *mode de Brewster*, ne décrit en fait pas une onde de surface, puisque selon la relation (2.22), lorsque $\omega \geq \omega_p$, κ_{iz} devient imaginaire pur et le vecteur d'onde selon z ($i\kappa_{iz}$) devient réel (la propagation selon z est alors possible) ce qui ne correspond pas à une onde évanescente selon z et donc pas à un plasmon-polariton de surface. La branche de basse énergie, en revanche, correspond bien à un plasmon-polariton de surface :

- dans la région retardée ($q < \omega_s/c$ où $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$), le plasmon se couple fortement avec le champ de lumière et la courbe de dispersion de l'onde approche la ligne de lumière pour laquelle $\omega = qc$;
- dans la région non retardée ($q \gg \omega_s/c$), les expressions (2.17a) et (2.17b) montrent qu'on a alors $\kappa_{1z} = \kappa_{2z} = q$ et (2.19) devient

$$\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) = 0, \tag{2.29}$$

ce qui donne, toujours dans le modèle de Drude (2.24), l'unique solution $\omega = \omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$. Le plasmon de surface ne disperse alors plus et dans ce cas la courbe de dispersion approche la valeur asymptotique $\omega = \omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$ (voir Fig. 2.4).

Dans la région non retardée, la vitesse de groupe de l'onde de surface $v_g = \dfrac{d\omega}{dq}$ est nulle et pour cette raison cette région est parfois appelée "limite quasistatique". Le terme "d'approximation non retardée" sera aussi employé dans ce manuscrit lorsque nous considérerons la région où la limite $q \gg \omega_s/c$ est valide[6].

6. La dénomination "non retardée" est justifiée dans le sens où la limite $q \gg \omega_s/c$ est équivalente à considérer $c \to \infty$, c'est-à-dire à négliger les effets de retard de l'interaction coulombienne dans les deux milieux.

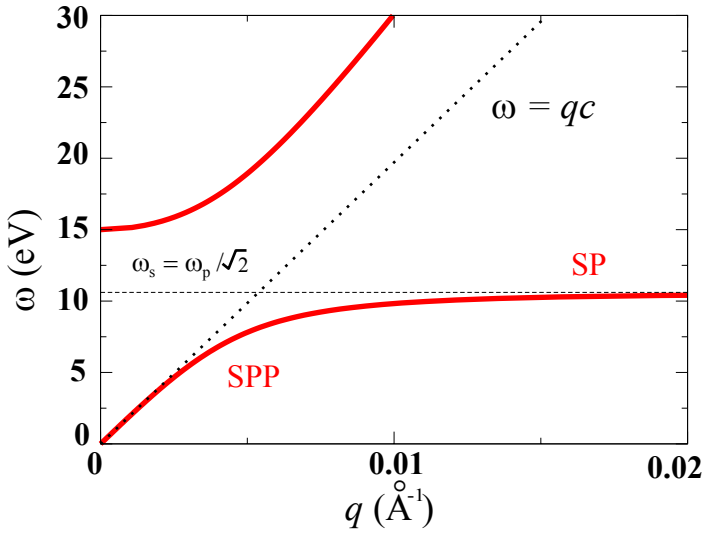


FIGURE 2.4 – *Courbes de dispersion obtenues à partir de l'expression (2.28) pour une interface or/air. Le modèle de Drude non dissipatif a été utilisé pour modéliser la permittivité diélectrique de l'or avec* $\omega_p = 15\,eV$*. Dans la région retardée* ($q < \omega_s/c$)*, le SPP approche la ligne de lumière* $\omega = qc$*. A courtes longueurs d'onde* ($q \gg \omega_s/c$)*, le SPP approche asymptotiquement le plasmon de surface (SP) non retardé pour lequel* $\omega \approx \omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$*.*

Dans la région non retardée, nous parlerons de plasmon de surface (SP) et dans la région retardée, de plasmon-polariton de surface (SPP) pour insister sur le fait que dans cette région, l'oscillation de la densité de charges à la surface du milieu 1 (plasmon de surface) est fortement couplée au champ de lumière (photon). Ce couplage tend asymptotiquement vers 0 lorsque q devient de plus en plus grand [7].

Notons que la courbe de dispersion du plasmon-polariton de surface est toujours située en dessous de celle de la lumière dans le vide, ce qui signifie qu'une onde électromagnétique envoyée sur cette interface ne pourra jamais exciter le SPP puisqu'à une énergie donnée, son vecteur d'onde sera toujours inférieur à celui du SPP. Néanmoins, il existe deux mécanismes qui permettent à une radiation lumineuse externe de se coupler au SPP et de l'exciter : le processus *umklapp*, qui apparaît pour une interface rugueuse, permet à l'onde incidente de transférer un moment suffisant à l'interface pour exciter le SPP [43]. Une autre solution est de se mettre dans une

7. Remarque : dans le cas où la dissipation est prise en compte, il y a une transition continue entre la branche de basse énergie du SPP et la branche de haute énergie du mode de Brewster : en se déplaçant sur la branche du bas à partir de $q = 0$, le vecteur d'onde atteint une valeur maximum et alors la courbe de dispersion rebrousse chemin pour se connecter à la branche du haut. Cet effet est appelé *effet backbending* et a été expérimentalement vérifié en 1973 [42].

configuration de réflexion totale atténuée (ATR) qui permet d'obtenir un vecteur d'onde imaginaire pour le rayonnement incident et donc une onde évanescente perpendiculairement à l'interface permettant ainsi d'exciter le SPP [44, 45].

Pour dériver les expressions retardée (2.19) et non retardée (2.29), nous n'avons pas pris en compte la non localité de la réponse électronique du système [8] ainsi que la distribution spatiale des électrons proches de l'interface. Dans un métal, ces effets microscopiques peuvent en fait être ignorés à grande longueur d'onde du plasmon lorsque le vecteur d'onde q est très petit par rapport au vecteur d'onde de Fermi $q \ll q_{\mathrm{f}}$; cependant lorsque la longueur d'onde du plasmon s'approche des dimensions atomiques du milieu, les effets non locaux peuvent devenir importants. Ces effets non locaux peuvent donc être raisonnablement négligés dans la région retardée où $q < \omega_s/c$ (puisque $\omega_s/c \ll q_{\mathrm{f}}$) mais peuvent être importants dans la région non retardée où $q > \omega_s/c$. Les corrections non locales au modèle précédent peuvent cependant être prises en compte en utilisant le modèle du jellium ou le modèle hydrodynamique pour modéliser le milieu situé dans la région $z < 0$ [46].

2.3.2 Plasmons-polariton pour un film mince

Considérons ici, un film mince d'épaisseur d et décrit par la permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ plongé dans un milieu homogène et infini de permittivité diélectrique $\epsilon_2(\omega)$ (voir Fig. 2.5). Les champs électromagnétiques sur les deux faces du film peuvent se coupler et ainsi donner naissance à des modes de surface de haute énergie et des modes de surface de basse énergie (appelés *modes de Fluchs-Klievер* [47]). Les modes de haute énergie (notés ω_+) correspondent à une distribution de charges antisymétrique par rapport au plan horizontal de ce film [voir Fig. 2.6 (a)] tandis que les modes de basse énergie (notés ω_-) correspondent à une distribution de charges symétrique par rapport au plan horizontal du film [voir Fig. 2.6 (b)].

Pour un film mince, la relation (2.19), valable pour une interface séparant deux milieux semi-infinis, se sépare en deux nouvelles relations, correspondant soit à ω_+

8. En utilisant la permittivité diélectrique locale (2.24), nous avons supposé en effet que la réponse du milieu en un point $\boldsymbol{r}$ donné ne dépendait que de l'excitation en ce point. La non localité de la réponse électronique traduit le fait qu'en fait la réponse en un point $\boldsymbol{r}$ du milieu dépend de l'excitation partout autour de $\boldsymbol{r}$ dans le milieu [voir Eq. (1.3)].



FIGURE 2.5 – *Film mince d'épaisseur d de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ plongé dans un milieu homogène et infini de permittivité diélectrique $\epsilon_2(\omega)$.*

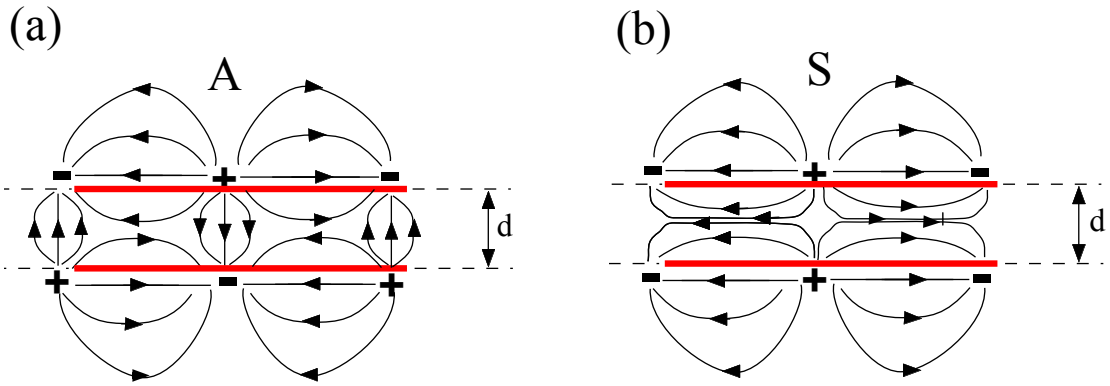


FIGURE 2.6 – *Distribution des charges (+-) et des lignes de champ électrique (lignes courbes fléchées) pour les modes antisymétriques (a) et symétriques (b) d'un film mince d'épaisseur d.*

soit à ω_- [48] [9]

$$\begin{cases} \dfrac{\epsilon_1(\omega)}{\kappa_{1z}\tanh(\kappa_{1z}a/2)} + \dfrac{\epsilon_2(\omega)}{\kappa_{2z}} = 0 & \text{(2.30a)} \\ \dfrac{\epsilon_1(\omega)}{\kappa_{1z}\coth(\kappa_{1z}a/2)} + \dfrac{\epsilon_2(\omega)}{\kappa_{2z}} = 0. & \text{(2.30b)} \end{cases}$$

Dans le régime non retardé ($q \gg \omega_s/c$), où de nouveau $\kappa_{1z} = \kappa_{2z} = q$, les relations (2.30a) et (2.30b) deviennent

$$\frac{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2(\omega)} = \mp e^{-qd}. \tag{2.31}$$

9. Par définition $\tanh x = \dfrac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}$ et $\coth x = \dfrac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$.

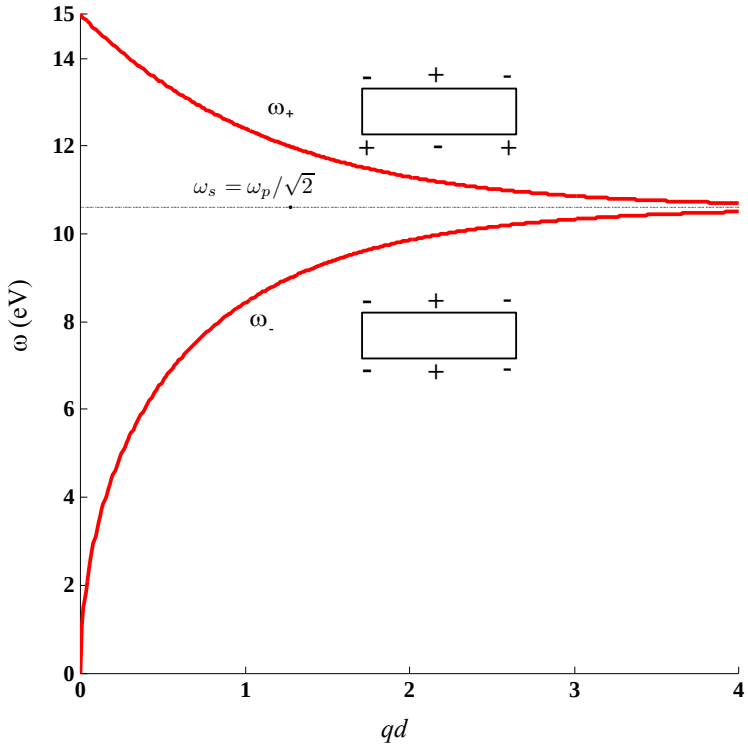


FIGURE 2.7 – *Courbes de dispersion obtenues dans l'approximation non retardée ($q \gg \omega_s/c$) pour un film mince d'épaisseur d décrit par un modèle de Drude non dissipatif en fonction du paramètre de couplage sans dimension qd. La branche du haut correspond aux modes antisymétriques en charge par rapport au plan horizontal du film tandis que la branche du bas correspond aux modes symétriques en charge.*

Dans le cas où le film mince est plongé dans l'air ($\epsilon_2(\omega) = 1$) et est décrit par le modèle de Drude non dissipatif (2.24), on obtient d'après (2.31)

$$\omega_{\pm}(q) = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}\sqrt{1 \pm e^{-qd}}. \tag{2.32}$$

La relation de dispersion (2.32) est représentée en figure 2.7.

Toujours dans le régime non retardé ($q \gg \omega_s/c$), la relation de dispersion (2.32) a deux cas limites [49] :

- à courtes longueurs d'onde ($qd \gg 1$ ou ce qui est équivalent $\lambda_p = 2\pi/q \ll 2\pi d$ où λ_p est la longueur d'onde de l'onde de surface), les ondes de surface sur les deux faces du film sont découplées et les électrons sur chacune de ces faces oscillent à la même fréquence angulaire $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$. Cette fréquence d'oscillation corres-

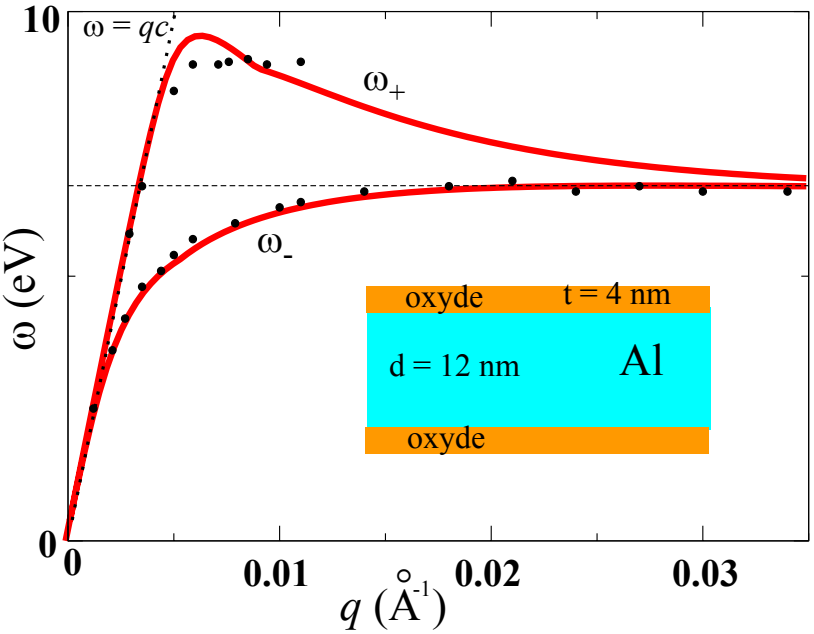


FIGURE 2.8 – *En noir : courbes de dispersion expérimentales obtenues dans le régime retardé des modes de surface d'un film d'aluminium d'épaisseur d=12 nm partiellement oxydé par une couche de Al_2O_3 d'épaisseur 4 nm. Les données ont été obtenues à partir de la distribution angulaire et énergétique d'électrons rapides traversant le film d'aluminium [51]. En rouge : courbes de dispersion calculées à partir de (2.33a) et (2.33b) en utilisant le modèle de Drude (2.24) pour l'aluminium avec comme paramètre ω_p=15 eV et en prenant $\epsilon_0 = 4$ pour la couche d'oxyde et $\epsilon_2 = 1$ (air). Adaptée de [52].*

pond, comme nous l'avons vu dans la section 2.3.1, à la fréquence d'oscillation des plasmons de surface à l'interface qui sépare deux milieux semi-infinis ;

- à grandes longueurs d'onde ($qd \ll 1$), le développement limité de (2.32) au premier ordre en qd montre que dans ce cas, il y a des modes d'oscillation à la fréquence $\omega_+ = \omega_p$ (appelés *modes normaux*) et des modes d'oscillation à la fréquence $\omega_- \sim \sqrt{qd}$ (appelés *modes tangentiels*) qui ont pu être observés dans des structures semi-conductrices artificielles [50].

Dans le cas où de plus le film mince est recouvert de chaque côté par une couche diélectrique (couche d'oxyde...) de permittivité diélectrique ϵ_0 et d'épaisseur t, les

équations retardées (2.30a) et (2.30b) deviennent [48]

$$\begin{cases} \dfrac{\epsilon_1(\omega)}{\kappa_{1z}\nu\tanh(\kappa_{1z}a/2)} + \dfrac{\epsilon_0(\omega)}{\kappa_0} = 0 & \text{(2.33a)} \\ \dfrac{\epsilon_1(\omega)}{\kappa_{1z}\nu\coth(\kappa_{1z}a/2)} + \dfrac{\epsilon_0(\omega)}{\kappa_0} = 0, & \text{(2.33b)} \end{cases}$$

où

$$\nu = \frac{1-\Delta e^{-2\kappa_0 t}}{1+\Delta e^{-2\kappa_0 t}} \tag{2.34}$$

avec

$$\Delta = \frac{\kappa_2\epsilon_0 - \kappa_0\epsilon_2}{\kappa_2\epsilon_0 + \kappa_0\epsilon_2} \tag{2.35}$$

et

$$\kappa_0 = \sqrt{q^2 - \epsilon_0\frac{\omega^2}{c^2}}. \tag{2.36}$$

Les relations de dispersion expérimentales et calculées à partir de (2.33a) et (2.33b) sont représentées en figure 2.8 dans le cas d'un film mince d'aluminium recouvert d'une couche d'oxyde.

Chapitre 3

Perte d'énergie d'un électron rapide en présence d'un milieu matériel

Un fait hors de l'ordinaire est
plutôt un indice qu'un embarras.

Sherlock Holmes
sir Arthur Conan Doyle

3.1 Perte d'énergie d'un électron rapide dans un milieu infini dans l'approximation non retardée

On va dériver ici l'expression de la probabilité de perte d'énergie d'un électron qui se propage dans un milieu linéaire et infini décrit dans l'espace de Fourier par la permittivité diélectrique $\epsilon(\boldsymbol{k}, \omega)$ [1]. Les calculs seront dans un premier temps effectués dans l'approximation non retardée, c'est-à-dire que nous négligerons, les effets de retard de l'interaction coulombienne [2], puis ensuite dans le régime retardé où les effets de retard seront pris en compte. Les expressions obtenues feront apparaître la *fonction perte d'énergie* associée au milieu infini [3]. Le maximum de cette fonction est associé aux excitations collectives et longitudinales des électrons dans le milieu

1. Pour être le plus général possible, nous considérerons que la réponse du milieu est spatialement non locale, c'est-à-dire que la permittivité diélectrique de ce milieu dépend, en plus de la fréquence angulaire ω, du vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$.
2. Ce qui revient à considérer que la vitesse de la lumière est infinie.
3. Nous verrons que la fonction perte d'énergie s'écrit simplement $\Im\left[-\frac{1}{epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}\right]$.

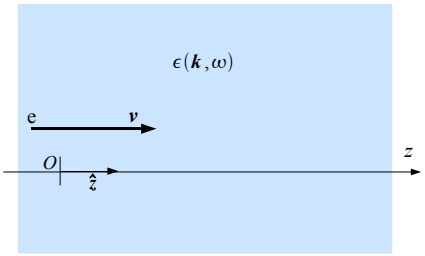


FIGURE 3.1 – *Un électron de charge -1 se propage à une vitesse $\boldsymbol{v}$ constante dans un milieu infini décrit par la permittivité diélectrique $\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)$. $\hat{\boldsymbol{z}}$ est un vecteur directeur porté par l'axe Oz.*

(appelées "*plasmons de volume*") et qui peuvent être mesurées dans une expérience de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Ces excitations sont en fait présentes aussi dans le cas où le milieu est limité par une surface, par exemple en présence d'une nanoparticule (voir le chapitre 11). La probabilité de perte d'énergie des électrons en présence d'une nanoparticule fait en effet apparaître, en plus des contributions liées à la présence de la surface de la particule (ces contributions dues aux excitations des plasmons de surface seront décrites dans la section 3.3), des contributions liées à l'excitation des plasmons de volume dans tous les milieux traversés par les électrons incidents comme si chacun de ces milieux était infini. Les expressions obtenues nous permettront donc aussi d'interpréter une partie des résultats expérimentaux que nous avons obtenus en EELS sur des split-ring resonators.

A partir de maintenant, nous utiliserons le système d'unité CGS (gaussien) pour décrire les champs électromagnétiques et le système d'unité atomique ($\hbar = e = m = 1$). Considérons un électron de charge -1 qui se propage à vitesse $\boldsymbol{v}$ constante dans un milieu infini que l'on supposera non magnétique et décrit par la permittivité diélectrique $\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)$ (voir Fig. 3.1) [4]. La densité volumique de charges associée à cet électron s'écrit

$$\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},t) = -\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{v}t), \tag{3.1}$$

c'est-à-dire dans l'espace de Fourier

4. Pour un électron rapide ayant une énergie initiale de 100 keV (soit $v \approx c/2$ dans une expérience typique d'EELS, où c est la vitesse de la lumière dans le vide) et pour des énergies perdues habituellement rencontrées dans une expérience EELS (<100 eV pour des excitations de plasmons), la perte d'énergie cinétique des électrons est négligeable devant leur énergie initiale et on pourra donc considérer que la vitesse de ces électrons reste constante malgré l'énergie perdue dans le milieu.

$$\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega) = -\int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{r} \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}} e^{i\omega t}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{v}t) \tag{3.2}$$

$$= -\int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{i\omega t} e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}}$$

$$= -2\pi\delta(\omega - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}), \tag{3.3}$$

où nous avons utilisé les conventions (1.11b) et (1.12b) pour les transformées de Fourier.

L'énergie perdue par unité de temps par l'électron dans le milieu est donnée par la puissance (travail par unité de temps) de la force électrique qui agit sur l'électron sur son parcours et que l'on peut exprimer en fonction du champ électrique et de la densité de courants associée à l'électron

$$\frac{dW}{dt} = -\int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},t)\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t), \tag{3.4}$$

où le signe - a été ajouté afin d'avoir $dW/dt > 0$ et où

$$\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},t) = -\boldsymbol{v}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{v}t) \tag{3.5}$$

est la densité de courants associée à l'électron. Dans l'approximation non retardée dans laquelle sont effectués ces calculs, il est facile d'obtenir l'expression du potentiel électrostatique total $\phi(\boldsymbol{k},\omega)$ dans le milieu en présence de l'électron en utilisant l'équation de Poisson dans l'espace de Fourier

$$-\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)k^2\phi(\boldsymbol{k},\omega) = -4\pi\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega), \tag{3.6}$$

c'est-à-dire

$$\phi(\boldsymbol{k},\omega) = 4\pi\frac{\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega)}{k^2\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}. \tag{3.7}$$

Par ailleurs, le champ électrique total dans le milieu dérive du potentiel

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = -\nabla\phi(\boldsymbol{r},t), \tag{3.8}$$

c'est-à-dire dans l'espace de Fourier

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) = -i\boldsymbol{k}\phi(\boldsymbol{k},\omega) \tag{3.9}$$

et en utilisant les expressions (3.7) et (3.3)

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) = \frac{8\pi^2 i}{k^2\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}\delta(\omega - \boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v})\boldsymbol{k}. \tag{3.10}$$

En écrivant le champ électrique dans l'espace réel, l'expression (3.4) devient

$$\begin{aligned}\frac{dW}{dt} &= \int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{v}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{v}t)\int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{k}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}\frac{i}{2\pi^2k^2\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}\boldsymbol{k}\delta(\omega-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}) \\ &= \frac{i}{2\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\boldsymbol{k}}{k^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \frac{\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{k}}{\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}\ e^{i(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{k}-\omega)t}\delta(\omega-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}).\end{aligned} \tag{3.11}$$

Supposons maintenant que l'électron se déplace suivant un axe Oz (vers les z croissants) (voir Fig. 3.1), c'est-à-dire que $\boldsymbol{v} = v\hat{\boldsymbol{z}}$ et donc que $\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{k} = vk_z$ où $\hat{\boldsymbol{z}}$ est un vecteur directeur porté par l'axe Oz, on obtient successivement

$$\begin{aligned}\frac{dW}{dt} &= \frac{i}{2\pi^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk_xdk_ydk_z}{k_x^2+k_y^2+k_z^2}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \frac{k_z e^{i(vk_z-\omega)t}}{\epsilon[(k_x,k_y,k_z),\omega]}\delta\left(k_z-\frac{\omega}{v}\right) \\ &= \frac{i}{2\pi^2 v}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk_xdk_y}{k_x^2+k_y^2+\frac{\omega^2}{v^2}}\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\frac{\omega}{\epsilon[(k_x,k_y,\frac{\omega}{v}),\omega]} \\ &= \frac{i}{2\pi^2 v}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk_xdk_y}{k_x^2+k_y^2+\frac{\omega^2}{v^2}}\left\{-\int_0^{+\infty} d\omega\frac{\omega}{\epsilon[(k_x,k_y,\frac{\omega}{v}),\omega]^*}+\int_0^{+\infty} d\omega\ \frac{\omega}{\epsilon[(k_x,k_y,\frac{\omega}{v}),\omega]}\right\} \\ &= 2i\frac{i}{2\pi^2 v}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{dk_xdk_y}{k_x^2+k_y^2+\frac{\omega^2}{v^2}}\int_0^{+\infty} d\omega\ \Im\left\{\frac{\omega}{\epsilon[(k_x,k_y,\frac{\omega}{v}),\omega]}\right\},\end{aligned} \tag{3.12}$$

où la relation $\epsilon(\boldsymbol{k},-\omega) = \epsilon(\boldsymbol{k},\omega)^*$ a été utilisée ainsi que l'identité $[f(\omega)-f(\omega)^*] = 2i\ \Im[f(\omega)]$ pour une fonction complexe f. Posons maintenant $q^2 = k_x^2+k_y^2$ et $dk_xdk_y = d\boldsymbol{q} = 2\pi q dq$

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{2}{\pi v}\int_0^{+\infty} d\omega\int_0^{+\infty} dq\ \frac{q}{q^2+\frac{\omega^2}{v^2}}\Im\left\{\frac{\omega}{\epsilon[(\boldsymbol{q},\frac{\omega}{v}),\omega]}\right\}. \tag{3.13}$$

En utilisant le changement de variable $q^2 \to q^2+\frac{\omega^2}{v^2}$, l'équation (3.13) devient

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{2}{\pi v}\int_0^{+\infty} d\omega \int_{\frac{\omega}{v}}^{+\infty} \frac{dq}{q} \Im\left[\frac{\omega}{\epsilon(\boldsymbol{q},\omega)}\right]. \tag{3.14}$$

La probabilité de perte d'énergie par unité d'énergie, notée $\Gamma^{\text{bulk}}(\omega)$, est reliée à la perte d'énergie totale par la relation

$$\Delta W = \int dt\ \frac{dW}{dt} = \int_0^{+\infty} d\omega\ \omega\ \Gamma^{\text{bulk}}(\omega). \tag{3.15}$$

Il est préférable ici, puisque le milieu est infini, d'introduire plutôt la probabilité de perte d'énergie par unité d'énergie et par unité de longueur, notée $d\Gamma^{\text{bulk}}(\omega)/dz$, afin d'éviter une divergence non physique des quantités calculées due au fait que nous avons considéré un milieu idéalement infini. En combinant les équations (3.14) et (3.15) et en remplaçant dt par dz/v, on trouve

$$\frac{d\Gamma^{\text{bulk}}(\omega)}{dz} = \frac{2}{\pi v^2}\int_{\frac{\omega}{v}}^{+\infty} \frac{dq}{q} \Im\left[-\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{q},\omega)}\right]. \tag{3.16}$$

Supposons maintenant que $\epsilon(\boldsymbol{q},\omega)$ ne dépende pas de $\boldsymbol{q}$ (approximation locale), (3.18) devient

$$\frac{d\Gamma^{\text{bulk}}(\omega)}{dz} = \frac{2}{\pi v^2} \Im\left[-\frac{1}{\epsilon(\omega)}\right] \int_{\frac{\omega}{v}}^{+\infty} \frac{dq}{q}. \tag{3.17}$$

L'expression (3.17) montre qu'il apparaît une divergence logarithmique non physique dans le calcul de l'intégrale sur q à cause de la valeur maximale de q que nous avons choisie jusqu'à maintenant d'être infinie. Il y a deux façons de régulariser cette intégrale afin d'obtenir un résultat fini : soit on reprend le calcul de cette intégrale mais avec une permittivité diélectrique qui dépend de q (ce qui semble naturel puique pour des valeurs de q infiniment grandes, l'approximation locale n'est plus justifiée) soit on impose une valeur maximale finie à q (tout en restant dans l'approximation locale). D'un point de vue expérimental, dans une expérience de spectroscopie de perte d'énergie des électrons réalisée dans un microscope électronique en transmission, cette valeur maximale de q est naturellement imposée par l'angle de collection du spectromètre du microscope (voir le chapitre 5) et c'est donc cette dernière solution (par ailleurs plus simple d'un point de vue calculatoire que la première) que nous allons utiliser pour illustrer cette section. En imposant une valeur maximale q_c à q, (3.17) donne, après avoir calculé l'intégrale

$$\frac{d\Gamma^{\text{bulk}}(\omega)}{dz} = \frac{2}{\pi v^2}\Im\left[-\frac{1}{\epsilon(\omega)}\right]\ln\left(\frac{q_c v}{\omega}\right). \tag{3.18}$$

3.2 Perte d'énergie d'un électron rapide dans un milieu infini dans le régime retardé

Pour dériver l'expression retardée de la perte d'énergie d'un électron rapide dans un milieu infini, que l'on supposera de nouveau non magnétique et décrit par la permittivité diélectrique non locale $\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)$, nous allons utiliser une méthode analogue à celle utilisée dans la section 3.1 mais en considérant toutes les équations de Maxwell faisant intervenir à la fois le champ électrique et le champ magnétique (nous les rappelons ici pour simplifier la lecture de cette section)

$$\begin{cases} \boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) &= \dfrac{\omega}{c}\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\omega) & \text{(3.19a)}\\ \boldsymbol{k}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\omega) &= -i\dfrac{4\pi}{c}\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega) - \dfrac{\omega}{c}\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) & \text{(3.19b)}\\ \epsilon(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) &= -4\pi i\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega), & \text{(3.19c)} \end{cases}$$

où [5]

$$\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega) = -2\pi\delta(\omega-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}) \;\text{ et }\; \boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega) = -2\pi\boldsymbol{v}\delta(\omega-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}). \tag{3.20}$$

En prenant le produit vectoriel de (3.19a) avec $\boldsymbol{k}$ et en utilisant (3.19b), on obtient

$$\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) = \frac{\omega}{c}\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{B}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{3.21}$$

$$= -\frac{\omega}{c}\left[\frac{\omega}{c}\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) + i\frac{4\pi}{c}\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega)\right]. \tag{3.22}$$

En utilisant l'identité vectorielle

$$\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega) = \left[\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)\right]\boldsymbol{k} - k^2\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega), \tag{3.23}$$

5. Les équations de Maxwell précédentes ont été écrites avec $\boldsymbol{H}=\boldsymbol{B}$ puisque le milieu est supposé être non magnétique et $\boldsymbol{D}(\boldsymbol{k},\omega)=\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)$.

ainsi que (3.19c), l'équation (3.22) donne

$$-i\frac{4\pi}{\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{k}-k^2\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)=-\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)-i\frac{\omega}{c^2}4\pi\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{k},\omega), \quad (3.24)$$

d'où l'on obtient, en utilisant les expressions (3.20)

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{k},\omega)=\frac{8\pi^2}{\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}\frac{i\boldsymbol{k}}{k^2-\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}\delta(\omega-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v})-8\pi^2\frac{\omega}{c^2}\frac{i\boldsymbol{v}}{k^2-\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}\delta(\omega-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}) \quad (3.25)$$

$$=-i8\pi^2\,\frac{\frac{\omega}{c^2}\boldsymbol{v}-\frac{\boldsymbol{k}}{\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}}{k^2-\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\boldsymbol{k},\omega)}\,\delta(\omega-\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{v}). \quad (3.26)$$

Notons que dans l'approximation non retardée ($c\to\infty$), l'expression (3.26) tend bien vers (3.10). En procédant exactement de la même façon que dans l'approximation non retardée, on trouve

$$\frac{dW}{dt}=\frac{iv}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}d\omega\;\omega\int_{\frac{\omega}{v}}^{+\infty}dq\;\frac{q\left[\frac{1}{v^2}-\frac{\epsilon(\boldsymbol{q},\omega)}{c^2}\right]}{\epsilon(\boldsymbol{q},\omega)\left[q^2-\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\boldsymbol{q},\omega)\right]}, \quad (3.27)$$

puis

$$\frac{d\Gamma^{\text{bulk}}(\omega)}{dz}=\frac{2}{\pi}\int_{\frac{\omega}{v}}^{+\infty}dq\;q\;\Im\left\{-\frac{\left[\frac{1}{v^2}-\frac{\epsilon(\boldsymbol{q},\omega)}{c^2}\right]}{\epsilon(\boldsymbol{q},\omega)\left[q^2-\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\boldsymbol{q},\omega)\right]}\right\}. \quad (3.28)$$

En supposant de nouveau que $\epsilon(\boldsymbol{q},\omega)$ est indépendante de $\boldsymbol{q}$ (approximation locale), (3.28) devient :

$$\frac{d\Gamma^{\text{bulk}}(\omega)}{dz}=\frac{2}{\pi}\Im\left\{-\frac{1}{\epsilon(\omega)}\left[\frac{1}{v^2}-\frac{\epsilon(\omega)}{c^2}\right]\int_{\frac{\omega}{v}}^{+\infty}\frac{q\;dq}{q^2-\frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\omega)}\right\}. \quad (3.29)$$

Pour les mêmes raisons que dans la section précédente, afin de régulariser cette intégrale, nous imposons une limite maximale finie q_c à q (rappelons que cette valeur maximale est en fait imposée par l'angle de collection du spectromètre du microscope dans lequel l'expérience de spectroscopie de perte d'énergie des électrons est réalisée). On obtient, après avoir calculé l'intégrale sur q

$$\frac{d\Gamma^{\text{bulk}}(\omega)}{dz} = \frac{1}{\pi v^2}\Im\left\{\left[\frac{v^2}{c^2} - \frac{1}{\epsilon(\omega)}\right]\ln\left[\frac{q_c^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\omega)}{\frac{\omega^2}{v^2} - \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\omega)}\right]\right\}. \tag{3.30}$$

Dans l'approximation non retardée ($c \to \infty$), l'expression (3.30) redonne bien l'expression (3.18). Par ailleurs, il est bien connu que lorsque la vitesse de l'électron est supérieure à la vitesse de la lumière dans le milieu ($v > c/\sqrt{\epsilon(\omega)}$) [6], l'électron perd une partie de son énergie en émettant un rayonnement Čerenkov [38, 39]. En ne considérant que le domaine pour lequel $\epsilon(\omega) > c^2/v^2$, on peut en déduire la probabilité de perte d'énergie de l'électron par unité d'énergie et par unité de longueur, due seulement à l'émission Čerenkov [38, 52]

$$\frac{d\Gamma^{\text{Čerenkov}}(\omega)}{dz} = \frac{1}{c^2} - \frac{1}{v^2\epsilon(\omega)}. \tag{3.31}$$

3.3 Perte d'énergie d'un électron rapide en présence d'une particule. Régime retardé et non retardé

Dans les expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) que nous avons réalisées sur des split-ring resonators, nous avons mesuré la probabilité de perte d'énergie des électrons traversant les nanoparticules étudiées. Nous dérivons ici le formalisme général qui permet de calculer la probabilité de perte d'énergie d'un électron rapide qui se propage dans un milieu infini en présence d'une particule de forme quelconque (voir Fig. 3.2) et nous supposerons que chacun des milieux traversé par les électrons incidents est homogène et nous utiliserons l'approximation locale pour décrire la réponse de ces milieux, ce qui est tout à fait justifié dans nos

6. On suppose ici par souci de simplification que $\epsilon(\omega)$ est réel, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de dissipation dans le milieu.

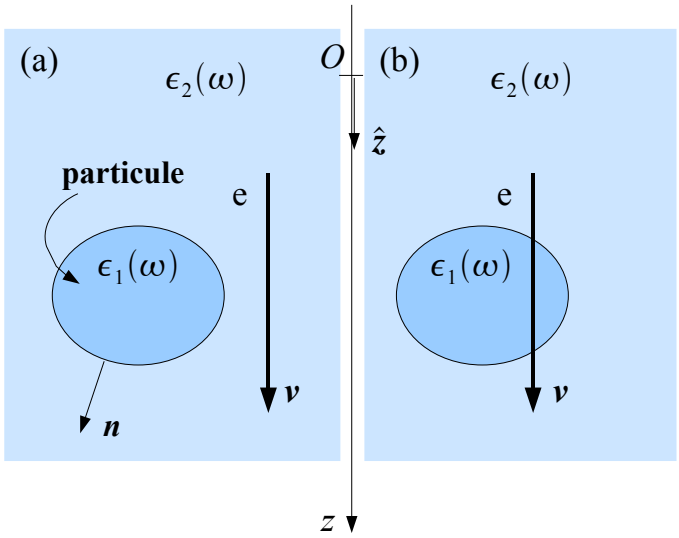


FIGURE 3.2 – *On considère un électron qui se propage à la vitesse* $\boldsymbol{v}$ *constante dans un milieu homogène et infini en présence d'une particule. (a) La trajectoire est non pénétrante. (b) La trajectoire est pénétrante.* $\hat{\boldsymbol{z}}$ *est un vecteur directeur porté par l'axe* Oz *et* $\boldsymbol{n}$ *est un vecteur normal à la surface de la particule dirigé vers l'extérieur.*

expériences EELS dans lesquelles les moments transférés aux milieux sont toujours très faibles par rapport au vecteur d'onde de Fermi (voir les sections 1.3.5 et 5.2). Ce formalisme sera valable aussi bien pour un électron qui passe à côté de la particule (trajectoire non pénétrante) que pour un électron qui passe à l'intérieur (trajectoire pénétrante). Brièvement, lorsque l'électron se propage, son champ électrique va polariser l'environnement autour de lui induisant un champ électrique qui va rétro-agir sur l'électron et lui faire perdre une partie de son énergie cinétique (voir la section 1.1). De nouveau, nous utiliserons dans la suite le système d'unité CGS (gaussien) pour décrire les champs électromagnétiques ainsi que le système d'unité atomique ($\hbar = e = m = 1$).

3.3.1 EELS en fonction du champ électrique

L'énergie perdue ΔW par un électron rapide se déplaçant à vitesse $\boldsymbol{v}$ constante [7] dirigée arbitrairement suivant un axe Oz et selon la trajectoire $\boldsymbol{r}_e(t) = (\boldsymbol{R}_0, z = vt)$, où $\boldsymbol{R}_0 = (x_0, y_0)$ est le paramètre d'impact de l'électron, est égale au travail total de la force électrique due au champ électrique induit par la polarisation des milieux $\boldsymbol{E}^{\text{ind}}[\boldsymbol{r}_e(t), t]$ qui agit sur l'électron le long de sa trajectoire. On obtient successivement, en passant dans l'espace des fréquences angulaires [8]

$$\Delta W = \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{E}^{\text{ind}}[\boldsymbol{r}_e(t), t] \tag{3.32}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi}\ e^{-i\omega t}\ \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{E}^{\text{ind}}[\boldsymbol{r}_e(t), \omega]$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left\{ \int_{-\infty}^{0} \frac{d\omega}{2\pi}\ e^{-i\omega t}\ \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{E}^{\text{ind}}[\boldsymbol{r}_e(t), \omega] + \int_{0}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi}\ e^{-i\omega t}\ \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{E}^{\text{ind}}[\boldsymbol{r}_e(t), \omega] \right\}$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left\{ \int_{0}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi}\ e^{i\omega t}\ \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{E}^{\text{ind}}[\boldsymbol{r}_e(t), \omega]^* + \int_{0}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi}\ e^{-i\omega t}\ \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{E}^{\text{ind}}[\boldsymbol{r}_e(t), \omega] \right\}$$

$$= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{0}^{+\infty} d\omega\ \Re\left\{ e^{-i\omega t}\ \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{E}^{\text{ind}}\left[\boldsymbol{r}_e(t), \omega\right] \right\}, \tag{3.33}$$

où nous avons utilisé la propriété de parité du champ électrique $\boldsymbol{E}^{\text{ind}}(\boldsymbol{r}, -\omega) = \boldsymbol{E}^{\text{ind}}(\boldsymbol{r}, \omega)^*$ ainsi que l'identité $[f(\omega) + f(\omega)^*] = 2\ \Re[f(\omega)]$ pour une fonction complexe f [9]. L'expression (3.33) permet d'exprimer ΔW en terme de la probabilité de perte d'énergie par unité d'énergie $\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0, \omega)$ qui est la quantité mesurée dans une expérience EELS

7. Dans une expérience EELS, la tension d'accélération du microscope vaut typiquement 100 kV, ce qui permet d'obtenir des électrons ayant initialement une énergie de 100 keV et donc une vitesse $v \sim c/2$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide. En EELS, l'énergie cinétique perdue par les électrons est toujours très faible par rapport à leur énergie cinétique initiale (de l'ordre de l'eV dans les expériences que nous avons réalisées) et pour cette raison, nous considérerons dans les calculs que la vitesse des électrons est constante au cours de l'expérience malgré l'énergie cinétique perdue.

8. Afin d'avoir une quantité positive, nous considérons plutôt l'opposé du travail de la force électrique induite sur l'électron $-\Delta W$ mais que nous continuons à noter ΔW pour ne pas alourdir les notations.

9. Il est tout à fait possible aussi de définir, comme dans les sections 3.1 et 3.2, l'énergie perdue par unité de temps en utilisant l'expression (3.4) ; mais la formulation (3.32) est la plus utilisée dans la littérature dans le cas où l'électron se propage dans un milieu infini en présence d'une particule et c'est donc celle-ci que nous utiliserons pour illustrer cette section.

$$\Delta W = \int_0^{+\infty} d\omega \; \omega \; \Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0, \omega) \tag{3.34}$$

avec

$$\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0, \omega) = \frac{1}{\pi\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \; \Re\left\{ e^{-i\omega t} \; \boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{E}^{\text{ind}} \left[\boldsymbol{r}_e(t), \omega \right] \right\}. \tag{3.35}$$

La densité de courants extérieure associée au mouvement de l'électron s'écrit dans l'espace des fréquences angulaires

$$\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}, \omega) = \boldsymbol{v} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \; e^{i\omega t} \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}, t), \tag{3.36}$$

où

$$\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}, t) = -\delta[\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_e(t)] \tag{3.37}$$

est la densité volumique de charges associée à l'électron et donc

$$\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}, \omega) = -\boldsymbol{v} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \; e^{i\omega t} \delta[\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_e(t)] \tag{3.38}$$

$$= -\delta(\boldsymbol{R} - \boldsymbol{R}_0) e^{i\omega z/v} \hat{\boldsymbol{z}}, \tag{3.39}$$

où nous avons utilisé la notation $\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{R}, z)$ avec $\boldsymbol{R} = (x, y)$ et où $\hat{\boldsymbol{z}}$ est un vecteur directeur porté par l'axe de propagation de l'électron, c'est-à-dire ici par l'axe Oz. Le champ électrique induit par l'électron peut s'exprimer formellement en fonction de la densité de courants et de la dyade de Green induite $\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{ind}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)$ par la relation

$$\boldsymbol{E}^{\text{ind}}(\boldsymbol{r}, \omega) = -4\pi i\omega \int d\boldsymbol{r}' \; \overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{ind}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) \boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}', \omega). \tag{3.40}$$

La dyade de Green induite est obtenue à partir de la dyade de Green totale en lui retirant la dyade de Green évaluée dans le vide. Dans le régime retardé, la dyade de Green totale est solution de l'équation

$$\nabla \times \nabla \times \overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\boldsymbol{r}, \omega) \overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = -\frac{1}{c^2} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{3.41}$$

qui est obtenue à partir de l'équation de Helmholtz (1.15) en remplaçant le terme source par une fonction delta (voir l'annexe A) et

$$\epsilon(\boldsymbol{r},\omega) = \begin{cases} \epsilon_1(\omega) \text{ dans le milieu 1} \\ \epsilon_2(\omega) \text{ dans le milieu 2.} \end{cases} \tag{3.42}$$

Dans l'approximation non retardée, la dyade de Green totale est obtenue à partir de la fonction de Green totale $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$ associée au potentiel électrostatique en utilisant la relation [53]

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \frac{1}{4\pi\omega^2}\nabla\nabla' G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega), \tag{3.43}$$

où la fonction de Green totale dans chaque région (supposée homogène) est solution de l'équation

$$\nabla^2 G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = -\frac{4\pi}{\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)}\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{3.44}$$

En substituant (3.39) dans (3.40) puis l'expression obtenue dans (3.35), on obtient finalement [10]

$$\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = -4\int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz' \; \Im\left[e^{-i\frac{\omega}{v}(z-z')} \; \overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{ind}}_{zz}(\boldsymbol{R}_0,z,\boldsymbol{R}_0,z',\omega)\right], \tag{3.45}$$

où $\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{ind}}_{zz} = \hat{\boldsymbol{z}}\cdot\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{ind}}\cdot\hat{\boldsymbol{z}}$ est l'élément de matrice diagonal suivant z de $\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{ind}}$.

3.3.2 EELS en fonction du potentiel

Dans l'approximation non retardée, l'énergie perdue par l'électron peut s'exprimer aussi en considérant la partie induite du potentiel électrostatique. En exprimant le champ électrique induit le long de la trajectoire de l'électron en fonction du potentiel induit, l'expression (3.32) devient

10. En fait, la contribution dans le vide de la dyade de Green est une quantité réelle avec donc une partie imaginaire nulle. Par conséquent, il est tout à fait possible d'utiliser dans l'expression (3.45) la dyade de Green totale au lieu de la dyade de Green induite et d'oublier l'exposant "ind", puisque la partie dans le vide donnera une contribution nulle. Afin d'être le plus explicite possible, nous continuerons cependant à utiliser $\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{ind}}$ dans les calculs.

$$\begin{aligned}\Delta W &= -\int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[\frac{\partial \phi^{\text{ind}}}{\partial z}\right]_{\text{traj}} \\ &= -\int_{-\infty}^{+\infty} \left[d\phi^{\text{ind}}\right]_{\text{traj}} + \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left[\frac{\partial \phi(\boldsymbol{r},t)^{\text{ind}}}{\partial t}\right]_{\text{traj}},\end{aligned} \tag{3.46}$$

où la dérivée du potentiel est évaluée sur la trajectoire de l'électron. Nous supposons que le potentiel induit est le même au début et à la fin de la trajectoire car dans les deux cas, l'électron est loin de la particule et n'est sensible qu'à l'environnement supposé homogène dans lequel il est plongé, si bien que $\phi^{\text{ind}}(z=-\infty) = \phi^{\text{ind}}(z=+\infty)$ et par conséquent l'intégration du premier terme qui apparaît dans (3.46) donne zéro et en remplaçant dt par dz/v, on obtient

$$\Delta W = \frac{1}{v}\int_{-\infty}^{+\infty} dz \left[\frac{\partial \phi(\boldsymbol{r},t)^{\text{ind}}}{\partial t}\right]_{\text{traj}}. \tag{3.47}$$

L'expression (3.47) montre que la connaissance du potentiel induit partout sur la trajectoire de l'électron est suffisante pour obtenir l'énergie perdue par cet électron. Le potentiel induit est déduit du potentiel total en lui retirant le potentiel direct, c'est-à-dire le potentiel qui serait créé si l'électron était dans le vide. Dans l'approximation non retardée, le potentiel total dans chaque région (supposée homogène) est solution de l'équation de Poisson

$$\nabla^2 \phi(\boldsymbol{r},\omega) = -\frac{4\pi}{\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)}\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega), \tag{3.48}$$

où $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)$ est la densité volumique de charges associée à l'électron.

La détermination du potentiel dans chaque région traversée par l'électron pour en déduire ensuite l'énergie perdue par cet électron peut être résolu facilement dans le cas où la géométrie de la particule présente des symétries simples (ce qui est la cas par exemple des particules de forme sphérique ou cylindrique...) en développant dans les deux régions le potentiel dans une base de fonctions adaptées à la symétrie de la particule (base d'harmoniques sphériques pour une sphère, fonctions de Bessel pour un cylindre infini, ondes planes pour une interface planaire infinie [11]...) et en

11. Ce qui revient dans ce cas à faire une transformée de Fourier spatiale du potentiel.

utilisant les relations de continuité du potentiel et de la composante normale du déplacement électrique à la traversée de la particule

$$\begin{cases} \phi^-(\boldsymbol{r},\omega) = \phi^+(\boldsymbol{r},\omega) \\ \epsilon_1(\omega)\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^-(\boldsymbol{r},\omega) = \epsilon_2(\omega)\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^+(\boldsymbol{r},\omega), \end{cases} \tag{3.49}$$

où $\phi^{\pm}$ est le potentiel total respectivement à l'extérieur (+) et à l'intérieur (-) de la particule mais infiniment proche de sa surface. Cette méthode a été utilisée par T. L. Ferrel *et al* dans le cas d'une particule de forme sphérique [54]. Le problème peut aussi être résolu en introduisant la fonction de Green scalaire induite associée au potentiel électrostatique et en utilisant la relation [12]

$$\phi^{\text{ind}}(\boldsymbol{r},\omega) = \int d\boldsymbol{r}'\ G^{\text{ind}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega), \tag{3.50}$$

où $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)$ est la densité volumique de charges associée à l'électron

$$\begin{aligned} \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{i\omega t}\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},t) && (3.51)\\ &= -\int_{-\infty}^{+\infty} dt\ e^{i\omega t}\delta[\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_e(t)] && (3.52)\\ &= -\frac{1}{v}\delta(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_0)e^{i\omega z/v}, && (3.53) \end{aligned}$$

avec les mêmes notations que celles utilisées pour dériver (3.39). Comme nous l'avons déjà évoqué dans la section 3.3.1, la fonction de Green induite est déduite de la fonction de Green totale $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$ en lui retirant la fonction de Green évaluée dans le vide et la fonction de Green totale dans chaque région est solution de l'équation (3.44).

En substituant (3.53) dans (3.50) et en revenant dans l'espace réel, on obtient

$$\phi^{\text{ind}}(\boldsymbol{r},t) = -\frac{1}{2\pi v}\left[\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} dz' e^{-i\omega(t-z'/v)} G^{\text{ind}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{R}_0,z',\omega)\right]. \tag{3.54}$$

En substituant maintenant (3.54) dans (3.47), on obtient successivement

12. Le terme d'*interaction écrantée* est parfois rencontré dans la littérature au lieu de *fonction de Green* [55, 52].

$$\Delta W = \frac{i}{2\pi v^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\ \omega\ e^{-i\omega(z-z')/v} G^{\text{ind}}(\boldsymbol{R}_0, z, \boldsymbol{R}_0, z', \omega) \tag{3.55}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{i}{2\pi v^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \Big[\int_{-\infty}^{0} d\omega\ \omega\ e^{-i\omega(z-z')/v} G^{\text{ind}}(\boldsymbol{R}_0, z, \boldsymbol{R}_0, z', \omega) \\ &\qquad + \int_{0}^{+\infty} d\omega\ \omega\ e^{-i\omega(z-z')/v} G^{\text{ind}}(\boldsymbol{R}_0, z, \boldsymbol{R}_0, z', \omega)\Big] \\ &= \frac{i}{2\pi v^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \Big[-\int_{0}^{\infty} d\omega\ \omega\ e^{i\omega(z-z')/v} G^{\text{ind}}(\boldsymbol{R}_0, z, \boldsymbol{R}_0, z', \omega)^* \\ &\qquad + \int_{0}^{+\infty} d\omega\ \omega\ e^{-i\omega(z-z')/v} G^{\text{ind}}(\boldsymbol{R}_0, z, \boldsymbol{R}_0, z', \omega)\Big] \\ &= -\frac{1}{\pi v^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz' \int_{0}^{+\infty} d\omega\ \omega\ \Im\Big[G^{\text{ind}}(\boldsymbol{R}_0, z, \boldsymbol{R}_0, z', \omega) e^{-i\omega(z-z')/v}\Big], \end{aligned} \tag{3.56}$$

où nous avons utilisé la propriété de parité de la fonction de Green $G^{\text{ind}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', -\omega) = G^{\text{ind}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)^*$ (déduite de la parité de ϵ : $\epsilon(-\omega) = \epsilon(\omega)^*$ et de (3.44)) et de nouveau l'identité $f(\omega) - f(\omega)^* = 2i\Im[f(\omega)]$ pour une fonction complexe f. L'expression (3.56) permet d'exprimer ΔW en terme de la probabilité de perte d'énergie par unité d'énergie $\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0, \omega)$

$$\Delta W = \int_0^{+\infty} d\omega\ \omega\ \Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0, \omega) \tag{3.57}$$

avec

$$\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0, \omega) = -\frac{1}{\pi v^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dz'\ \Im\left[G^{\text{ind}}(\boldsymbol{R}_0, z, \boldsymbol{R}_0, z', \omega) e^{-i\omega(z-z')/v}\right] \tag{3.58}$$

ou en faisant intervenir explicitement la densité volumique de charges due à l'électron [56]

$$\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0, \omega) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{r}\ \Im\left[\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}, \omega)^* G^{\text{ind}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}', \omega)\right]. \tag{3.59}$$

Cette formulation aurait pu aussi être dérivée plus rapidement en exprimant la dyade de Green qui apparaît dans (3.45) en terme de la fonction de Green scalaire non retardée [voir Eq. (3.43)] et en intégrant par partie par rapport à z et z' l'ex-

pression obtenue.

L'expression (3.59) montre que la connaissance de $G^{\text{ind}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)$ est suffisante pour déterminer la probabilité de perte d'énergie de l'électron dans le milieu. Comme pour le potentiel, l'expression de $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)$ (et donc celle de $G^{\text{ind}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)$) est facilement déterminée pour des particules de haute symétrie en développant la fonction de Green totale dans chaque région traversée par l'électron dans une base de fonctions adaptées à la symétrie de la particule et en utilisant les relations de continuité (3.49) sur $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)$. Cette approche a été utilisée par A. Rivacoba *et al* dans le cas d'une particule de forme cylindrique [57]. Le lecteur trouvera dans l'annexe C de ce manuscrit, les calculs que j'ai réalisés pour obtenir $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)$ en présence d'une interface planaire semi-infinie, d'une sphère ou d'un cylindre infini ainsi que les expressions de $Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0, \omega)$ correspondant à ces géométries dans les cas retardé et non retardé. Pendant ma thèse, j'ai de plus développé un nouveau formalisme permettant d'exprimer la fonction de Green scalaire, la dyade de Green et donc $\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0, \omega)$ en terme des excitations de surface de la particule (densités de charges) qui peuvent être déterminées analytiquement pour des particules de haute symétrie ou numériquement par la méthode des éléments finis de frontière (voir la section 4.6) pour des particules de forme plus complexe. Ce formalisme sera détaillé dans la partie IV de ce manuscrit.

3.4 Lien entre EELS et LDOS

La partie expérimentale de ma thèse a consisté à étudier des nanoparticules d'argent (split-ring resonators) par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans un microscope électronique en transmission à balayage (STEM). En 2007, les travaux de J. Nelayah [7] ont démontré que les expériences EELS permettent de cartographier les plasmons de surface d'une particule métallique avec une résolution spatiale nanométrique. En 2008, F. J. García de Abajo et M. Kociak [13] ont montré qu'il existe un lien entre la grandeur mesurée en EELS et la densité locale d'états électromagnétiques (EMLDOS) de la particule étudiée (analogue à la densité locale d'états électroniques qui apparaît en physique du solide (voir l'annexe A.4)). Nous reprenons ici les calculs rapportés dans [13] afin de dériver ce lien. Les calculs seront effectués dans le régime retardé où les effets de retard de l'interaction

coulombienne sont pris en compte. De nouveau, nous utiliserons le système d'unité CGS (gaussien) pour décrire les champs électromagnétiques ainsi que les unités atomiques ($\hbar = e = m = 1$).

La connaissance de la dyade de Green est suffisante pour obtenir toute l'information sur la réponse optique d'une nanostructure. En particulier, le champ électrique créé par une densité de courants externe $\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}, \omega)$ dans un milieu inhomogène [13] de permittivité diélectrique $\epsilon(\boldsymbol{r}, \omega)$ peut être écrit comme

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, \omega) = -4\pi i\omega \int d\boldsymbol{r}' \overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}', \omega), \tag{3.60}$$

où dans le régime retardé la dyade de Green satisfait l'équation

$$\nabla \times \nabla \times \overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) - \frac{\omega^2}{c^2}\epsilon(\boldsymbol{r}, \omega)\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = -\frac{1}{c^2}\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'), \tag{3.61}$$

obtenue à partir de l'équation de Helmholtz (1.15) en remplaçant le terme source par une fonction delta (voir l'annexe A). On définit la LDOS photonique projetée selon un vecteur $\boldsymbol{n}$ par la relation [13] [14]

$$\rho_{\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{r}, \omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\Im\left[\boldsymbol{n} \cdot \overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) \cdot \boldsymbol{n}\right]. \tag{3.62}$$

Par analogie avec la densité locale d'états électroniques qui apparaît en physique du solide, la LDOS photonique donne, en un point donné et à une énergie donnée, le nombre de modes propres photoniques accessibles à la particule par unité d'énergie, à condition que ceux-ci soient clairement définis, c'est-à-dire dans un système non dissipatif (voir la partie IV).

Dans la section 3.3.1, on a montré que la probabilité de perte d'énergie par unité d'énergie d'un électron voyageant dans un milieu inhomogène (en présence d'une particule par exemple) le long de la trajectoire $\boldsymbol{r}_e(t) = (\boldsymbol{R}_0, z = vt)$ avec une vitesse $\boldsymbol{v}$ constante est donnée par la relation

13. Ce milieu est par exemple composé d'une particule homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ plongée dans un milieu également homogène et infini de permittivité $\epsilon_2(\omega)$.

14. Cette relation peut en fait être rigoureusement démontrée en utilisant le théorème fluctuation-dissipation [58].

$$\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = -4\int_{-\infty}^{\infty} dz \int_{-\infty}^{\infty} dz'\ \Im\left[e^{-i\frac{\omega}{v}(z-z')}\ \overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{ind}}_{zz}(\boldsymbol{R}_0,\boldsymbol{R}_0,z,z',\omega)\right]. \tag{3.63}$$

Les intégrales sur z et z', qui apparaissent dans (3.63), donnent la transformée de Fourier suivant z et z' de la dyade de Green et donc en effectuant ces intégrales, on obtient

$$\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = -4\Im\left\{\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{ind}}_{zz}(\boldsymbol{R}_0,\boldsymbol{R}_0,q,-q,\omega)\right\} \tag{3.64}$$

$$= \frac{2\pi}{\omega}\rho_{\hat{\boldsymbol{z}}}(\boldsymbol{R}_0,q,\omega), \tag{3.65}$$

où $q = \omega/v$ et où nous avons défini [13]

$$\rho_{\hat{\boldsymbol{n}}}(\boldsymbol{R},q,\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\Im\left\{\boldsymbol{n}\cdot\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}(\boldsymbol{R},\boldsymbol{R},q,-q,\omega)\cdot\boldsymbol{n}\right\}. \tag{3.66}$$

Le fait que $q = \omega/v$ traduit la conservation de l'énergie et du moment dans le transfert d'une excitation de fréquence ω et de moment q de l'électron à la particule étudiée. Notons que pour un électron voyageant dans un milieu vide infini on a

$$\rho_{\hat{\boldsymbol{n}}}(\boldsymbol{R},q,\omega) = L\frac{\omega}{2\pi c^2}\Theta\left(\frac{\omega}{c}-q\right), \tag{3.67}$$

où L est la distance totale traversée par l'électron dans le milieu et Θ est la fonction de Heaviside. L'expression (3.67) est non nulle lorsque $\omega/c > q$, c'est-à-dire lorsque $v > c$ (vitesse de l'électron plus grande que la vitesse de la lumière dans le vide), ce qui est bien sûr impossible et donc (3.67) est toujours nul, ce qui veut dire que la densité d'états du vide ne contribue pas à la perte d'énergie de l'électron. Par conséquent, il n'est pas utile en fait de préciser que l'on considère la partie induite de la dyade de Green puisque précisément la partie qui est retirée est celle du vide qui ne contribue pas à Γ^{eels}. Pour un électron voyageant dans un milieu homogène et infini décrit par la permittivité diélectrique réelle (sans dissipation) $\epsilon(\omega)$, la densité d'états est [13]

$$\rho_{\hat{\boldsymbol{n}}}(\boldsymbol{R},q\omega) = L\frac{\omega}{2\pi c^2}\left[1-\frac{k^2}{q^2\epsilon(\omega)}\right]\Theta\left[\epsilon(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}-q^2\right], \tag{3.68}$$

qui est non nulle lorsque $\epsilon(\omega)\frac{\omega^2}{c^2} > q^2$, c'est-à-dire lorsque la vitesse de l'électron

est plus grande que la vitesse de la lumière dans le milieu ($v > \frac{c}{\sqrt{\epsilon}}$). Dans ce cas la LDOS est liée au rayonnement Čerenkov émis par l'électron dans le milieu.

La relation (3.65) montre que le signal EELS mesuré dans une expérience de spectroscopie de perte d'énergie des électrons est une mesure de la densité locale d'états photoniques de la particule dans l'espace des moments suivant la direction de propagation de l'électron. En plus de cette relation formelle entre EELS et LDOS exprimée dans l'espace des moments en z, une comparaison entre l'EELS, la LDOS projetée suivant z ($\rho_{\hat{z}}$) et la LDOS totale ($\rho = \rho_{\hat{x}} + \rho_{\hat{y}} + \rho_{\hat{z}}$) évaluées dans l'espace réel (dans toutes les directions), dans le cas d'une géométrie planaire (disque d'argent d'épaisseur 10 nm et de rayon 30 nm) en incidence normale, est rapportée dans [13]. Cette comparaison montre que la distribution du signal EELS est très proche de celle de la z-LDOS (évaluée dans l'espace réel) à 10 nm au-dessus de la particule et malgré le fait que l'EELS soit en fait une mesure de la z-LDOS dans l'espace des moments suivant la direction des électrons incidents (z). Cela est discuté plus loin dans le chapitre 16.

Chapitre 4

Méthodes des éléments finis de frontière (BEM direct et indirect)

L'être humain croira toujours que plus le robot paraît humain, plus il est avancé, complexe et intelligent.

Les robots de l'aube
Isaac Asimov

4.1 Introduction

4.1.1 Un outil de simulation numérique pour le groupe STEM

Afin de pouvoir comparer les résultats expérimentaux obtenus en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) par mon groupe aux simulations numériques, une collaboration avec des théoriciens était nécessaire. En 2007, F. J. García de Abajo (CSIC, Madrid) a par exemple fourni au groupe des simulations numériques de spectres et de cartes EELS pour des nanotriangles d'argent [7] en utilisant la méthode des éléments finis de frontière (boundary element method, BEM) dans le régime retardé [31] et que nous décrirons plus loin. En 2010, ses travaux nous ont aussi permis de confronter les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pendant ma thèse sur des split-ring resonators (dans le domaine énergétique de l'électron-volt) aux simulations numériques [59]. Une autre collaboration avec L. Henrard (FUNDP, Belgique) avait aussi permis de confronter les résultats expérimentaux du groupe à des simulations numériques réalisées en utilisant la méthode des dipôles discrets (DDA) (cette méthode sera décrite plus loin). Jusqu'à maintenant, mon groupe ne possédait pas son propre outil de simulations numériques dédié à l'EELS et les délais d'attente pour obtenir les résultats numériques venant

des collaborations pouvaient parfois être naturellement très longs, d'autant plus que les programmes utilisés étaient "faits maison" et devaient parfois être adaptés manuellement à chaque nouveau problème (paramétrisation de la géométrie de la particule...). Afin de pallier ce manque et donc de gagner en rapidité, j'ai implémenté, pendant ma thèse au LPS, la méthode des éléments finis de frontière (BEM) dans l'approximation non retardée, en utilisant le logiciel commercial d'éléments finis COMSOL. L'intérêt de ce logiciel par rapport aux programmes "faits maison" est qu'il possède déjà différents algorithmes très performants permettant de mailler automatiquement et très rapidement la géométrie du problème puis d'affiner éventuellement "à la main" la discrétisation obtenue. Différents solveurs peuvent aussi être utilisés selon le problème à résoudre. Le logiciel permet ainsi de choisir le solveur adapté aux problèmes dépendant du temps, aux problèmes stationnaires, aux problèmes aux valeurs propres, aux problèmes paramétriques [1]... Notons enfin que plusieurs représentations des données finales sont possibles (représentation avec des lignes de champ pour les problèmes d'électromagnétisme, cartes d'intensité avec code couleur, isosurfaces...) ce qui permet de faciliter l'interprétation des résultats numériques obtenus. Le fait que tous ces algorithmes soient déjà présents dans COMSOL permet évidemment de gagner du temps pour la résolution du problème, puisqu'il n'est alors plus question de les coder soi-même. Mon travail a consisté d'abord à implémenter la méthode BEM (voir plus loin) dans l'approximation non retardée dans COMSOL et dans le contexte des expériences EELS pour des pertes d'énergie de l'ordre de l'eV puis dans le contexte des expériences de microscopie optique de champ proche (SNOM). Ce travail nous a ainsi permis de calculer, pour une particule de forme quelconque, la densité de charges induite à sa surface, la distribution spatiale du champ électrique, du potentiel et du signal EELS dans le contexte d'une expérience de spectroscopie de perte d'énergie ainsi que du signal SNOM dans le contexte d'une expérience de microscopie optique de champ proche. Les équations BEM ont été implémentées dans l'approximation non retardée [29] d'abord parce que cette approximation est justifiée dans nos propres expériences puis aussi pour la simplicité des équations à implémenter. En effet, la grandeur calculée a une interprétation physique simple puisqu'il s'agit, comme nous le verrons plus loin, de la densité de charges induite à la surface de la particule, ce qui n'aurait pas été le cas si nous

1. Citons à titre indicatif quelques solveurs itératifs ou non qui peuvent être utilisés dans COMSOL : UMFPACK, SPOOLES, PARDISO, TAUCS, GMRES, FGMRES, solveur utilisant la méthode des gradients conjugués...

avions implémenté les équations BEM dans le régime retardé qui sont formellement plus compliquées et pour lesquelles les grandeurs calculées n'ont pas d'interprétation physique simple [31]. Ces simulations numériques nous ont permis finalement d'interpréter une partie des résultats expérimentaux que nous avons obtenus pendant ma thèse. Notons enfin que le BEM s'utilise évidemment lorsque les conditions aux limites du problème sont connues (voir les sections 4.5.1 et 4.5.2) mais peut aussi s'appliquer facilement si l'on ne connaît pas ces conditions aux limites (voir les sections 4.5.3 et 4.6) et est donc une méthode tout à fait adaptée pour faire des simulations numériques d'EELS ou de SNOM pour lesquelles les conditions aux limites (potentiel à la surface de la particule étudiée par exemple) ne sont pas connues.

Afin de tester la validité de l'implémentation, les premières simulations numériques ont été appliquées au cas bien connu d'une particule sphérique et ont permis de calculer la distribution spatiale de la densité de charges induite à la surface de la sphère pour chacun des multipôles (plasmons de surface) excité dans une expérience EELS (les résultats sont montrés dans l'annexe E). Les simulations ont ensuite été appliquées au cas d'un split-ring resonator (SRR) que nous avons étudié expérimentalement en EELS (voir le chapitre 10) ce qui nous a permis d'interpréter nos propres résultats expérimentaux et ont été de plus un complément aux simulations numériques BEM réalisées par F. J. García de Abajo et V. Myroshnychenko dans le régime retardé. Afin de faciliter l'accès à ce travail, je vais préciser dans la suite les fondements théoriques de la méthode des éléments finis de frontière, que j'illustrerai par des exemples pour un problème unidimensionnel, bidimensionnel et enfin tridimensionnel. L'exemple choisi dans le cas tridimensionnel nous servira aussi à expliciter la démarche que nous avons adoptée dans nos simulations numériques.

4.1.2 Historique général sur les méthodes intégrales

Les premiers travaux concernant le développement du BEM remontent en 1963 avec les publications de Jaswon [60] et Symm [61]. Dans leurs travaux, Jaswon et Symm ont résolu un problème de potentiel en utilisant la troisième identité de Green, ce qui leur a permis de transformer l'équation aux dérivées partielles initiale du problème en une équation intégrale qui peut être résolue ensuite numériquement. En 1967, Rizzo [62] puis Cruse en 1969 [63] se sont inspirés de ces travaux pour développer une nouvelle approche du BEM pour un problème d'élastostatique en

utilisant l'identité de Somigliana. En 1976, les travaux de Lachat et Watson [64] ont contribué à l'amélioration du traitement numérique des intégrales faiblement singulières et quasi-singulières qui apparaissent en BEM. En 1990, Guiggiani et Gigante [65] ont développé un algorithme permettant de calculer des intégrales fortement singulières définies au sens de la valeur principale de Cauchy. Depuis les années 80, ces méthodes intégrales ont permis de résoudre divers problèmes qui apparaissent aussi bien en mécanique des fluides, en électromagnétisme ou en mécanique...

4.1.3 Historique général sur les méthodes intégrales appliquées à l'EELS et à l'étude des plasmons de surface

En 1975, R. Fuchs [66] a été le premier à réaliser des simulations numériques des excitations créées par le passage d'un électron rapide à proximité d'une particule de forme complexe dans l'approximation non retardée. Fuchs a ainsi pu obtenir les propriétés optiques de petits cristaux cubiques en exprimant la réponse de ces particules en terme d'une équation intégrale portant sur la polarisation de surface du cube. En 1989, une approche équivalente a été utilisée par F. Ouyang *et al* [67] en utilisant une équation intégrale non plus sur la polarisation mais sur la densité de charges induite à la surface de la particule étudiée. Cette approche leur a permis de calculer les énergies d'excitation des plasmons de surface ainsi que les propriétés de ces excitations. Leurs travaux ont permis d'obtenir une expression de la probabilité de perte d'énergie d'un électron voyageant à proximité d'une particule de forme quelconque en terme de ses excitations de surface dans l'approximation non retardée. La même année, cette méthode a ensuite été appliquée par Ouyang pour déterminer la probabilité de perte d'énergie d'un électron voyageant proche d'une particule sphérique déposée sur une surface planaire [68]. Ces travaux ont ensuite été repris en 1997 par F. J. García de Abajo *et al* [29] en présence d'une interface invariante par translation et pour une interface axi-symétrique. En 1999, J. Aizpurua *et al* ont appliqué les travaux précédents au cas d'un film mince tronqué et au cas d'une jonction T où trois milieux différents étaient considérés [69]. En 2002, F. J. García de Abajo *et al* ont repris les travaux qu'ils avaient réalisés en 1997 en tenant compte cette fois des effets de retard de l'interaction coulombienne [31] et en généralisant à un nombre arbitraire de milieux. En 2003, D.R. Fredkin *et al* [70] traitent le cas d'un problème bidimensionnel. En 2004, A. Sihvola [71] présente

ses résultats numériques sur le calcul de la polarisabilité de différents polyèdres en terme d'une équation intégrale portant sur le potentiel électrostatique. La méthode utilisée par Sihvola sera celle que j'utiliserai pour illustrer la méthode des éléments finis de frontière (BEM) dans la section 4.5. En 2005, I.D. Mayergoyz *et al* [72] ont étudié formellement les propriétés générales des plasmons de surface (spectre des valeurs propres, invariance d'échelle, orthogonalité des modes propres...) en utilisant l'équation intégrale sur la densité de charges dans l'approximation non retardée. Une application de leur résultat est donnée dans ce papier pour deux nanosphères ou deux cylindres ellipsoïdaux posés sur un substrat, un nanotore et un nanoprisme triangulaire. Les équations obtenues initialement par Ouyang ont ensuite été reprises par Mayergoyz en tenant compte des corrections du premier ordre et du second ordre qui apparaissent lorsque la taille de la particule étudiée augmente par rapport à la longueur d'onde du rayonnement incident. Une autre formulation en terme de densité de dipôles distribués à la surface de la particule est aussi introduite pour la résolution numérique des problèmes qui mettent en jeu des géométries présentant des pathologies comme des pointes ou des arêtes... En 2009, l'équation intégrale de Ouyang [67] sur la densité de charges a été utilisée par U. Hohenester *et al* [73] afin de comparer les simulations numériques de cartes EELS et de densités d'états photoniques de nanoparticules métalliques. En 2010, J. Jung *et al* [74] ont de nouveau utilisé l'équation intégrale de Ouyang pour étudier les plasmons de surface d'une particule sphérique plongée dans un milieu stratifié.

4.2 Méthodes directes et indirectes du BEM

L'idée générale de la méthode des éléments finis de frontière (ou BEM en anglais pour *boundary element method*), qui fait partie des méthodes intégrales [75] [2], est de chercher numériquement d'abord les solutions d'un problème, décrit par une équation aux dérivées partielles (EDP) (complétée ou pas par des conditions aux limites), sur la frontière du domaine d'intérêt [3] puis d'en déduire la solution de l'EDP partout à l'intérieur et à l' extérieur de ce domaine. La lecture des différentes publications

2. Comme nous le verrons plus loin, il existe en fait plusieurs formulations de cette méthode et pour chacune de ces formulations, il y a plusieurs façons de résoudre les intégrales obtenues.

3. Il peut s'agir d'une surface 2D dans le cas d'un domaine tridimensionnel, d'une courbe 1D dans le cas d'un domaine bidimensionnel et d'un ensemble de deux points 0D dans le cas d'un domaine unidimensionnel. Dans notre cas, où les simulations numériques sont réalisées dans le contexte d'expériences EELS, il s'agira de la surface de la particule étudiée.

citées précédemment nous a permis de constater qu'il existe en fait deux grandes familles de BEM : les *méthodes directes* et les *méthodes indirectes*. Dans les méthodes directes, la grandeur d'intérêt (par exemple le potentiel électrostatique créé par une densité volumique de charges en présence d'une particule) est directement déterminée sur la frontière du domaine puis elle est déduite partout à l'intérieur et à l'extérieur de ce domaine à partir de sa valeur sur la frontière. Dans les méthodes indirectes, une grandeur intermédiaire est introduite (par exemple la densité de charges induite à la surface de la particule) et déterminée sur la frontière du domaine puis ensuite la grandeur d'intérêt est déduite partout à l'extérieur et à l'intérieur du domaine à partir des valeurs de la grandeur intermédiaire. Les méthodes indirectes se distinguent donc des méthodes directes dans le sens où il est nécessaire d'introduire une grandeur intermédiaire à la surface du domaine à partir de laquelle la grandeur d'intérêt est déterminée partout dans l'espace.

Pour réaliser nos simulations numériques, j'ai préféré utiliser la méthode indirecte à la méthode directe d'abord par ce qu'elle est utilisée par notre collaborateur F. J. García de Abajo dans le domaine retardé et aussi par ce qu'elle nous permet de calculer, rapidement, la densité de charges induite à la surface des particules étudiées en EELS, qui est inaccessible dans ces expériences et plus difficile à obtenir avec la méthode directe. Plus précisément, nous avons choisi à ce que la grandeur intermédiaire de la méthode indirecte soit la densité de charges induite à la surface de la particule étudiée. Cette grandeur est d'autant plus importante qu'elle s'est révélée nécessaire pour interpréter nos propres résultats expérimentaux et qu'elle nous permet de déduire facilement toutes les autres grandeurs d'intérêt comme la distribution spatiale du potentiel, du champ électrique, du signal EELS ou du SNOM...

4.3 Comparaison BEM/FEM

Comme la méthode des élements finis de frontière (BEM) [75] et la méthode des éléments finis (FEM) [76] sont très proches par nature et aussi parce que nous avons utilisé un logiciel d'éléments finis (COMSOL) pour résoudre des équations dérivées du BEM, il semble nécessaire ici de faire une brève comparaison entre ces deux méthodes afin d'éviter les confusions. Dans ces deux méthodes, mais cela est vrai aussi pour beaucoup d'autres méthodes numériques, la géométrie du problème est

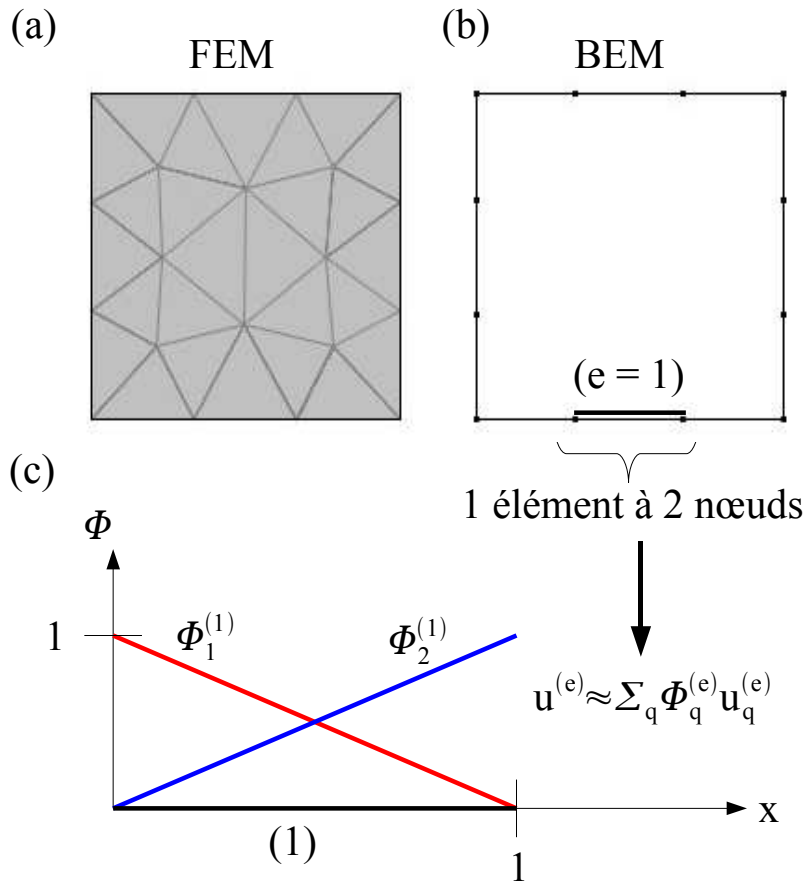


FIGURE 4.1 – *(a) Discrétisation d'une surface carrée (domaine 2D) en éléments triangulaires à trois nœuds en FEM. (b) Discrétisation des bords de la surface carrée en elements linéaires à deux nœuds en BEM. (c) Exemple de polynômes d'interpolation linéaires* $\Phi_1^{(1)}$ *(en rouge) et* $\Phi_2^{(1)}$ *(en bleu) utilisés pour interpoler l'inconnue u sur l'élément (1) en BEM (on a supposé ici, pour simplifier, qu'il n'y a qu'une seule inconnue).*

discrétisée en petits éléments. En FEM, la géométrie entière est discrétisée, c'est-à-dire en volume et en surface tandis qu'en BEM, la frontière du domaine seulement est discrétisée (voir Fig. 4.1). En FEM et en BEM, l'équation aux dérivées partielles (EDP) initiale à résoudre est transformée en une équation intégrale qui est ensuite résolue numériquement. Alors qu'en FEM cette équation intégrale fait intervenir à la fois des intégrales de volume et des intégrales de surface, en BEM l'équation intégrale ne fait intervenir qu'une intégrale de surface. Dans ces deux méthodes, la solution du problème est ensuite interpolée sur chaque élément de la discrétisation en fonction des valeurs calculées en chacun des nœuds de l'élément.

Ces deux méthodes ont de plus chacune leurs avantages et leurs inconvénients

que nous allons brièvement décrire. Le premier avantage du BEM par rapport au FEM concerne, comme nous l'avons dit plus haut, la discrétisation du domaine. En FEM, le domaine entier est discrétisé alors qu'en BEM, la surface du domaine seulement est discrétisée, ce qui permet évidemment de diminuer le temps calcul lors de la résolution numérique du problème. Le traitement est de plus simplifié pour les problèmes dont la géométrie présente un plan de symétrie puisqu'alors aucune discrétisation n'est nécessaire dans le plan de symétrie. Par ailleurs, pour obtenir l'équation intégrale à partir de l'EDP initiale à résoudre, le BEM a besoin de la fonction de Green de l'EDP, c'est-à-dire la solution de l'EDP obtenue en remplaçant la source réelle par une source ponctuelle (voir l'annexe A). Le fait que cette solution soit exacte permet d'améliorer la précision des résultats obtenus lors de la résolution du problème. Malheureusement cette solution n'est pas toujours connue pour des opérateurs différentiels qui seraient non-linéaires, inhomogènes ou anisotropes, ce qui rend alors la résolution de ces problèmes beaucoup plus complexe qu'en FEM où une telle solution n'est pas nécessaire. Un autre avantage du BEM par rapport au FEM, dans le contexte de l'EELS par exemple, concerne les conditions aux limites (CL). Les diverses publications concernant le FEM montrent que les CL du problème (CL de dirichlet, de Neumann...) (voir l'annexe A) doivent toujours être spécifiées pour résoudre un problème en FEM, même si parfois certaines des contraintes imposées par ces CL peuvent être relachées (voir toutes supprimées) afin de simplifier la résolution du problème, en prenant le risque bien sûr d'altérer la précision du résultat final. Au contraire, beaucoup de publications concernant les applications du BEM montrent que cette méthode numérique fonctionne très bien même lorsque les CL ne sont pas spécifiées dans les situations où elles ne sont pas fixées et donc pas connues (pour le BEM indirect, voir [72] et pour le BEM direct, voir [71]). Dans les expériences EELS que nous avons réalisées (mais c'est le cas aussi du SNOM), les CL ne sont pas connues et le BEM semble donc mieux adaptée que le FEM pour simuler les résultats de ces expériences. Dans la section 4.5, nous donnons trois applications du BEM où les CL sont spécifiées (cas 1D et 2D) ou pas (cas 3D).

4.4 Approches numériques alternatives au BEM

Nous présentons ici puis comparons brièvement, les deux autres méthodes numériques alternatives au BEM (DDA et FDTD). Ces trois méthodes étant les plus utilisées en plasmonique, les plus efficaces et que l'on peut facilement adapter à différentes situations, nous ne décrirons que celles-ci [4].

L'approximation des dipôles discrets (DDA) aussi appelée *méthode des dipôles couplés (CDM)* [77], modélise la particule étudiée comme un réseau d'éléments dipolaires polarisables distribués en volume et en surface de la particule. Comme le BEM, cette méthode donne le champ électromagnétique créé par la particule en réponse à un champ électrique incident dans le domaine fréquentiel. La polarisation de chaque élément résulte de la superposition du champ externe et du champ électromagnétique local créé par tous les autres éléments du réseau. En particulier, le moment dipolaire d'un élément situé à la position $\boldsymbol{r}_j$ satisfait la relation auto-consistante [52]

$$\boldsymbol{p}_j = \alpha_j \left[\boldsymbol{E}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}_j) + \sum_{j' \neq j} \mathcal{G}^0_{jj'} \cdot \boldsymbol{p}_{j'} \right], \tag{4.1}$$

où le tenseur symétrique 3×3 $\mathcal{G}^0_{jj'}$ décrit le couplage avec le dipôle situé en $\boldsymbol{r}_{j'}$. L'équation (4.1) peut être résolue numériquement et directement par une inversion de matrice, ce qui donne

$$\boldsymbol{P} = \frac{1}{\alpha^{-1} - \mathcal{G}^0} \cdot \boldsymbol{E}^{\text{ext}}, \tag{4.2}$$

où $\boldsymbol{P}$ est le vecteur formé par les composantes de tous les dipôles $\boldsymbol{p}_j$, la matrice $\mathcal{G}^0$ est formée des éléments de matrice $\mathcal{G}^0_{jj'}$. Le champ électrique extérieur correspondant au passage de l'électron supposé voyager dans le vide s'écrit [52]

$$\boldsymbol{E}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}_j) = \frac{2\omega}{v^2\gamma} \boldsymbol{g}_j, \tag{4.3}$$

où $\boldsymbol{g}_j = \boldsymbol{g}(\boldsymbol{r}_j)$, $\gamma = \sqrt{1 - v^2/c^2}$ et

4. Mentionnons seulement qu'il existe une autre méthode appelée *méthode des multipôles généralisée* qui permet de traiter plusieurs particules simultanément et qui est plus rapide que le BEM et les *méthodes hybrides* qui mélangent BEM, DDA et FDTD.

$$\boldsymbol{g}(\boldsymbol{r}) = e^{i\omega z/v}\left[\frac{i}{\gamma_\epsilon}K_0\left(\frac{\omega R}{v\gamma_\epsilon}\right)\hat{\boldsymbol{z}} - K_1\left(\frac{\omega R}{v\gamma_\epsilon}\right)\hat{\boldsymbol{R}}\right], \tag{4.4}$$

où la notation $\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{R}, z)$ avec $\boldsymbol{R} = (x, y)$ a été utilisée et où K_0 et K_1 sont les fonctions de Bessel modifiées de seconde espèce [5]. La probabilité de perte d'énergie des électrons est alors donnée par [52]

$$\Gamma^{\text{eels}}(\omega) = \frac{1}{\pi}\left(\frac{2\omega}{v^2\gamma}\right)^2 \Im\left[g^+ \cdot \frac{1}{\alpha^{-1} - \mathcal{G}^0} \cdot g\right]. \tag{4.5}$$

Ces équations peuvent bien-entendu être étendues dans le cas où la particule est déposée sur un substrat comme c'est le cas lorsque celle-ci est fabriquée par lithographie électronique en tenant compte du champ diffusé par le substrat. La polarisabilité α_j de l'élément j est obtenue à partir de la permittivité diélectrique volumique du matériau (par exemple celle du graphite pour les nanotubes de carbone et les fullerènes...) en inversant la relation de Clausius-Mossotti [38]. Cette méthode numérique a été utilisée pour modéliser les spectres d'absorption et de diffusion de particules avec des formes différentes, incluant des bandes plasmoniques [78, 79] ainsi que pour calculer la probabilité de perte d'énergie d'un électron passant près d'un nanotube de carbone [52].

Dans la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD), le champ électromagnétique diffusé par la particule est obtenu directement dans l'espace temporel en résolvant un système de relations liant les valeurs du champ à différents pas de temps suffisamment proches les uns des autres [80], ce qui peut être avantageux dans les situations où la dépendance temporelle du champ est nécessaire. La résolution numérique du problème est de plus simplifiée en développant les champs en terme des solutions analytiques associées aux diverses parties du système, ce qui est possible lorsque ces parties possèdent des symétries simples (ce qui est le cas par exemple des dimères, des sphères multi-couches, des cylindres, d'une sphère déposée sur un substrat planaire, d'un réseau de sphères...). Le champ peut alors

5. Plus précisément, le champ électrique créé par le dipôle $\boldsymbol{p}_{j'}$ est donné par

$$\mathcal{G}^0_{jj'} \cdot \boldsymbol{p}_{j'} = \frac{e^{ikR}}{R^3}\left\{[(kR)^2 + ikR - 1]\boldsymbol{p}_{j'} - [(kR)^2 + 3ikR - 3]\frac{(\boldsymbol{R}\cdot\boldsymbol{p}_{j'})\boldsymbol{R}}{R^2}\right\},$$

où $\boldsymbol{R} = \boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_{j'}$.

être développé dans une base de fonctions adaptées à ces symétries (harmoniques sphériques, fonctions de Bessel, ondes planes...) et les coefficients de ce développement sont déterminés en imposant les conditions de continuité du champ. Cette méthode peut par exemple être utilisée pour analyser les propriétés optiques de nanoparticules de forme complexe, telles que les nano-étoiles d'or [81].

4.4.1 Comparaison BEM, DDA et FDTD

Une comparaison entre BEM, DDA et FDTD a été rapportée dans [82] et nous reprenons ici les grandes lignes de cet article. En BEM et en DDA, les équations de Maxwell à résoudre sont écrites sous la forme d'un système d'équations algébrique dans le domaine fréquentiel. Lorsque ce système est inversé directement, le temps de calcul est proportionnel à N^3 (où N est le nombre de points de la discrétisation utilisé). Un temps de calcul plus rapide peut cependant être obtenu en utilisant une méthode itérative comme la méthode des gradients conjugués (CGM) (temps de calcul $\sim N^2$), particulièrement adaptée en DDA lorsque la méthode est combinée à une transformée de Fourier rapide (FFT) pour calculer les produits de matrice. Le BEM a l'avantage qu'il ne requiert qu'une paramétrisation à la surface de la particule ($N \sim V^{2/3}$, où V est le volume de la particule) alors que le DDA demande une paramétrisation en volume ($N \sim V$). Par ailleurs, la FDTD demande une plus grande paramétrisation en volume, puisqu'elle doit inclure la région à l'extérieur de la particule où à la fois le champ incident et le champ diffusé peuvent se propager. En BEM et en DDA, la symétrie éventuelle de la particule étudiée permet de plus de diminuer le temps de calcul : chaque plan miroir réduit d'un facteur 4 le temps de calcul avec une inversion directe du système d'équations algébrique final et d'un facteur 2 avec la méthode CGM et un axe de rotation d'ordre n donne une réduction d'un facteur n^2 avec une inversion directe et un facteur n avec la méthode CGM [82].

En ce qui concerne la mémoire utilisée, les méthodes BEM et DDA requièrent de mettre en mémoire des matrices qui connectent chaque paire de points de la discrétisation (mémoire $\sim N^2$), alors qu'en FDTD l'ordinateur ne doit garder en mémoire que la valeur du champ à chaque pas de temps (mémoire $\sim N$). Notons pour finir que les méthodes BEM, DDA et FDTD peuvent être appliquées à des géométries et des permittivités diélectriques arbitrairement complexes bien qu'en FDTD, il soit nécessaire que la permittivité du matériau considéré soit exprimée

comme une somme nécessairement finie de fonctions lorentziennes [82].

4.5 Exemples d'application du BEM direct en utilisant la méthode des résidus pondérés

A titre pédagogique, nous détaillons maintenant les différentes étapes utilisées pour résoudre numériquement une équation aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis de frontière. Puisque c'est cette méthode que nous avons utilisée dans nos simulations, nous ne parlerons que du BEM sans illustrer les autres méthodes dont nous avons parlé (DDA et FDTD). Nous commencerons par illustrer le BEM direct puis ensuite nous détaillerons le BEM indirect que j'ai utilisé dans ma thèse. Pour le BEM direct, nous traiterons les cas d'un problème 1D puis 2D, ce qui nous permettra d'introduire le vocabulaire technique largement utilisé dans cette méthode. Le cas d'un problème 3D sera traité en utilisant les méthodes directe et indirecte, ce qui nous permettra d'introduire la méthode que nous avons utilisée dans nos propres simulations numériques. Les résultats établis dans le cas 3D seront par ailleurs repris et précisés dans la section 10.3 consacrée à nos simulations. Le lecteur désireux d'en apprendre davantage sur le BEM pourra consulter l'excellent ouvrage [75].

4.5.1 Exemple 1D du BEM direct

Ici, nous allons illustrer le BEM direct dans le cas d'une équation différentielle du second ordre non homogène à une dimension avec des conditions aux limites fixées. La simplicité de cette équation nous permettra de comparer le résultat numérique approché obtenu avec le résultat analytique exact.

Considérons l'équation différentielle

$$\frac{d^2u(x)}{dx^2} + 2u(x) = -3x \quad \text{pour } x \in [0,1], \tag{4.6}$$

avec les conditions aux limites de Dirichlet

$$u(x=0) = u(x=1) = 0. \tag{4.7}$$

On va commencer par transformer (4.6) en une équation intégrale.

Etape 1 - On multiplie l'équation (4.6) par une fonction w de la variable x (appelée *fonction test* et pour l'instant quelconque) et on intègre entre 0 et 1

$$\int_0^1 dx \left[\frac{d^2u(x)}{dx^2} + 2u(x) + 3x\right] w(x) = 0. \tag{4.8}$$

Résoudre cette équation numériquement, revient à annuler l'erreur (appelé *résidu*) entre la solution exacte et la solution numérique approchée (que nous avons notée ici par simplicité $u(x)$) pondérée par la fonction test w sur le domaine entier $[0, 1]$. Cette approche est appelée *méthode des résidus pondérés* et sera de nouveau utilisée dans les autres exemples traités.

Etape 2 - En intégrant deux fois par partie l'équation intégrale précédente, on obtient

$$\int_0^1 dx \left[\frac{d^2w(x)}{dx^2} + 2w(x)\right] u(x) + 3\int_0^1 dx\, w(x)x + \left[\frac{du(x)}{dx}w(x)\right]_0^1 - \left[\frac{du(x)}{dx}w(x)\right]_0^1 = 0. \tag{4.9}$$

Etape 3 - Comme on cherche à résoudre (4.6) par le BEM, on choisit de prendre la fonction test w égale à une fonction de Green $G(x, x')$ du problème définie formellement par

$$\frac{d^2G(x, x')}{dx^2} + 2G(x, x') = \delta(x - x'). \tag{4.10}$$

En remplaçant $w(x)$ par $G(x, x')$ dans l'équation intégrale (4.9), on obtient

$$u(x') = -3\int_0^1 dx\, x\, G(x, x') - \left[\frac{du(x)}{dx}G(x, x')\right]_0^1 + \left[\frac{dG(x, x')}{dx}u(x)\right]_0^1 \quad \text{pour } x' \in [0, 1]. \tag{4.11}$$

Etape 4 - Parmi toutes les fonctions de Green qui sont solution de (4.11), nous choisissons naturellement la plus simple, c'est-à-dire ici celle qui s'annule lorsque $x = x'$

$$G(x,x') = \frac{\sin\left(\sqrt{2}|x-x'|\right)}{2\sqrt{2}}. \tag{4.12}$$

Etape 5 - En insérant (4.12) dans (4.11) et en tenant compte du fait que $u(x=0) = u(x=1) = 0$, on obtient

$$u(x') = -\frac{3}{2\sqrt{2}}\int_0^1 dx\, x \sin\left(\sqrt{2}|x-x'|\right) - \frac{1}{2\sqrt{2}}\left[\sin\left(\sqrt{2}|1-x'|\right)u'(1) - \sin\left(\sqrt{2}|x'|\right)u'(0)\right], \tag{4.13}$$

qui donne la valeur de u à l'intérieur du domaine ($x' \in [0,1]$) en fonction de la valeur de u' aux extrémités du domaine, c'est-à-dire en 0 et 1.

Etape 6 - L'astuce à utiliser maintenant est de faire tendre x' vers 0 puis vers 1, ce qui donne deux équations permettant de déterminer $u'(0)$ et $u'(1)$

$$x' \to 0 \quad : \quad u(0) = -\frac{3}{2\sqrt{2}}\int_0^1 dx\; x \sin\left(\sqrt{2}|x|\right) - \frac{1}{2\sqrt{2}}\sin(\sqrt{2})u'(1) \tag{4.14}$$

$$x' \to 1 \quad : \quad u(1) = -\frac{3}{2\sqrt{2}}\int_0^1 dx\; x \sin\left(\sqrt{2}|x-1|\right) + \frac{1}{2\sqrt{2}}\sin(\sqrt{2})u'(0). \tag{4.15}$$

En tenant compte de nouveau du fait que $u(0) = u(1) = 0$ et en résolvant les intégrales qui apparaissent dans les deux expressions précédentes, on trouve

$$u'(0) = -\frac{3}{2} + \frac{3}{\sqrt{2}}\frac{1}{\sin(\sqrt{2})} \approx 0.6475941 \;\text{ et }\; u'(1) = -\frac{3}{2} + \frac{3}{\sqrt{2}}\frac{\cos(\sqrt{2})}{\sin(\sqrt{2})} \approx -1.165096. \tag{4.16}$$

Etape 7 - En insérant ces valeurs dans (4.13), on obtient finalement

$$\begin{aligned} u(x') &= -\frac{3}{2\sqrt{2}}\int_0^1 dx\; x \sin\left(\sqrt{2}|x-x'|\right) + \frac{3}{4}\sin\left(\sqrt{2}|x'|\right)\left[\frac{1}{\sin(\sqrt{2})} - \frac{1}{\sqrt{2}}\right] \\ &- \frac{3}{4}\sin\left(\sqrt{2}|1-x'|\right)\left[\frac{\cos(\sqrt{2})}{\sin(\sqrt{2})} - \frac{1}{\sqrt{2}}\right]. \end{aligned} \tag{4.17}$$

Cette expression nous permet de déterminer la valeur de l'inconnue u partout entre 0 et 1. Par exemple en $x' = 1/2$, on trouve : $u(1/2) = \frac{3}{2}\frac{\sin(\sqrt{2}/2)}{\sin(\sqrt{2})} - \frac{3}{4} \approx 0.2365246$.

La solution exacte de l'équation différentielle initiale (4.6) complétée par les conditions aux limites de Dirichlet (4.7) est $u(x) = \frac{3}{2\sin(\sqrt{2}x)}\sin(\sqrt{2}x) - \frac{3}{2}x$, qui donne en $x = 1/2$ exactement le même résultat que celui que nous avons trouvé précédemment en utilisant une méthode intégrale. Bien sûr dans un problème plus complexe, la solution analytique sera une approximation de la solution exacte et ne lui sera par conséquent pas égale.

Remarquons que nous n'avons pas eu ici à discrétiser la frontière du domaine. Cela est dû au fait que nous avons considéré le cas simpliste d'une géométrie unidimensionnelle (le segment $[0, 1]$) pour laquelle la frontière se réduit aux extrémités du segment, c'est-à-dire aux points 0 et 1 (de dimension nulle) et donc aucune discrétisation n'a été nécessaire. Dans le cas d'une géométrie de dimension ≥ 2, la frontière du domaine est de dimension ≥ 1 et une discrétisation de cette frontière est nécessaire.

4.5.2 Exemple 2D du BEM direct

Ici, nous allons utiliser le BEM direct afin de déterminer les solutions d'une équation de Laplace homogène dans le cas d'une géométrie bidimensionnelle. Les différentes étapes sont analogues à celles que nous avons utilisées dans le cas unidimensionnel mais une discrétisation de la frontière du domaine sera de plus nécessaire. Cet exemple permettra de pointer les principales difficultés qui apparaissent en BEM. Considérons l'équation de Laplace homogène dans un domaine Ω

$$\nabla^2 u(\boldsymbol{r}) = 0 \quad \text{pour } \boldsymbol{r} \in \Omega. \tag{4.18}$$

On multiplie cette équation par une fonction test w et on intègre sur Ω (de nouveau nous utilisons la méthodes résidus pondérés : voir l'exemple traité dans la section 4.5.1)

$$\int_\Omega d\boldsymbol{r}\ \nabla^2 u(\boldsymbol{r}) w(\boldsymbol{r}) = 0. \tag{4.19}$$

En utilisant le second théorème de Green, l'équation (4.19) devient (on notera ici Γ la frontière qui délimite Ω pour simplifier les notations) [6]

6. Le second théorème de Green s'énonce ainsi : soient deux champs scalaires Φ et Ψ arbitraires définis à l'intérieur d'un volume Ω délimité par la surface fermée Γ qui est orientée vers

$$-\int_\Omega d\boldsymbol{r}\ u(\boldsymbol{r})\nabla^2 w(\boldsymbol{r}) = \int_\Gamma d\Gamma\left[w(\boldsymbol{s})\boldsymbol{n}\cdot\nabla u(\boldsymbol{s}) - u(\boldsymbol{s})\boldsymbol{n}\cdot\nabla w(\boldsymbol{s})\right]. \tag{4.20}$$

Afin d'éliminer l'intégrale de volume et ne garder que l'intégrale de surface, nous choisissons de prendre la fonction test égale à la fonction de Green de l'opérateur laplacien définie par l'équation

$$\nabla^2 G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{4.21}$$

En utilisant (4.21), l'équation intégrale (4.20) devient

$$u(\boldsymbol{r}') = \int_\Gamma d\Gamma\left[G(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}')\boldsymbol{n}\cdot\nabla u(\boldsymbol{s}) - u(\boldsymbol{s})\boldsymbol{n}\cdot\nabla G(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}')\right] \quad \text{pour } \boldsymbol{r}'\in\Omega. \tag{4.22}$$

L'équation (4.22), qui est en fait valable à la fois pour des géométries 2D et 3D, nous permet de calculer les valeurs de u à l'intérieur du domaine après avoir déterminé les valeurs de u et $\boldsymbol{n}\cdot\nabla u$ sur la frontière de ce domaine. Parmi toutes les fonctions de Green du problème 2D qui sont solution de l'équation (4.21), nous choisissons de nouveau la plus simple

$$G^{(2\mathrm{D})}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = -\frac{1}{2\pi}\ln|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|, \tag{4.23}$$

d'où :

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla G^{(2\mathrm{D})}(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}') = -\frac{1}{2\pi}\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}'|^2}. \tag{4.24}$$

Afin de simplifier les notations, posons : $q = \boldsymbol{n}\cdot\nabla u$, $q^* = \boldsymbol{n}\cdot\nabla G^{(2\mathrm{D})}$ et $u^* = G^{(2\mathrm{D})}$ dans (4.22)

$$u(\boldsymbol{r}') = \int_\Gamma d\Gamma\left[q(\boldsymbol{s})u^*(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}') - u(\boldsymbol{s})q^*(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}')\right] \quad \text{pour } \boldsymbol{r}'\in\Omega. \tag{4.25}$$

Il nous faut maintenant déterminer les valeurs de u sur la frontière du domaine, ce qui nous permettra ensuite d'obtenir u partout dans l'espace d'après (4.25). Les

l'extérieur par le vecteur normal $\boldsymbol{n}$ alors on a l'identité $\int_\Omega d\boldsymbol{r}\ \left[\Phi(\boldsymbol{r})\nabla^2\Psi(\boldsymbol{r}) - \Psi(\boldsymbol{r})\nabla^2\Phi(\boldsymbol{r})\right] = \int_\Gamma d\Gamma\ \left[\Phi(\boldsymbol{s})\boldsymbol{n}\cdot\nabla\Psi(\boldsymbol{s}) - \Psi(\boldsymbol{s})\boldsymbol{n}\cdot\nabla\Phi(\boldsymbol{s})\right]$ [38].

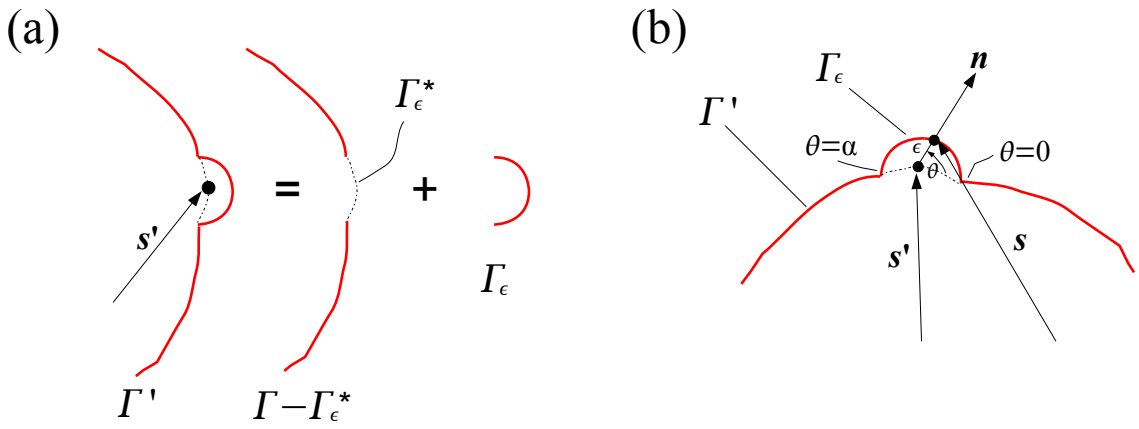


FIGURE 4.2 – *(a) Déformation de la frontière initiale autour de $\boldsymbol{s}'$. (b) Géométrie et paramètres utilisés dans le calcul de (4.22) infiniment proche de la frontière. Adaptée de [75].*

valeurs de u sur la frontière du domaine sont obtenues, comme dans le cas 1D (voir la section 4.5.1), en utilisant (4.22) dans la limite où $\boldsymbol{r}' \to \boldsymbol{s}' \in \Gamma$ mais contrairement au cas 1D où cette limite ne pose pas de problème, il faut faire attention ici à cause de la singularité qui apparaît lorsque $\boldsymbol{s}' = \boldsymbol{s}$. Les intégrales doivent être calculées en modifiant légèrement la frontière du domaine afin de passer au-dessus de la singularité. En suivant la démarche proposée dans [75], nous augmentons la frontière Γ par une petite région circulaire de rayon ϵ autour de $\boldsymbol{s}' \in \Gamma$.
La frontière modifiée est alors donnée par (voir Fig. 4.2)

$$\Gamma' = \Gamma - \Gamma^*_\epsilon + \Gamma_\epsilon \tag{4.26}$$

et la frontière initiale est obtenue à partir de Γ' en faisant tendre ϵ vers 0

$$\Gamma = \lim_{\epsilon \to 0} \Gamma'. \tag{4.27}$$

L'élément curviligne $d\Gamma_\epsilon$ pris le long de la déformation Γ_ϵ peut être paramétrisé par

$$d\Gamma_\epsilon = \epsilon d\theta, \tag{4.28}$$

où

$$\epsilon = |\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}'|. \tag{4.29}$$

La limite de (4.25) lorsque $\boldsymbol{r}' \to \boldsymbol{s}' \in \Gamma$ est obtenue en calculant chacune des intégrales qui apparaissent dans (4.25) sur Γ' et en faisant tendre ϵ vers 0. Le premier terme donne

$$\begin{aligned}\int_\Gamma q(\boldsymbol{s})u^*(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')d\Gamma &= -\lim_{\epsilon\to 0}\int_{\Gamma'} q(\boldsymbol{s})\frac{\ln|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|}{2\pi}d\Gamma \\ &= -\lim_{\epsilon\to 0}\int_{\Gamma-\Gamma^*_\epsilon} q(\boldsymbol{s})\frac{\ln|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|}{2\pi}d\Gamma - \lim_{\epsilon\to 0}\int_{\Gamma_\epsilon} q(\boldsymbol{s})\frac{\ln|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|}{2\pi}d\Gamma.\end{aligned} \tag{4.30}$$

La première intégrale de (4.30) est faiblement singulière [7] [75] et peut être déterminée analytiquement sans précaution particulière. La seconde intégrale donne, en appliquant la règle de l'hôpital [8]

$$\begin{aligned}\lim_{\epsilon\to 0}\int_{\Gamma_\epsilon} q(\boldsymbol{s})\frac{\ln|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|}{2\pi}d\Gamma &= \lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{2\pi}\int_{\theta=0}^{\alpha} q(\ln\epsilon)\epsilon\; d\theta \\ &= \lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{2\pi}\int_{\theta=0}^{\alpha} q\frac{(\ln\epsilon)'}{(\frac{1}{\epsilon})'}d\theta \\ &= \lim_{\epsilon\to 0}\frac{1}{2\pi}\int_{\theta=0}^{\alpha} -q\epsilon\; d\theta = 0.\end{aligned} \tag{4.31}$$

Le second terme de (4.30) donne

$$\begin{aligned}-\int_\Gamma u(\boldsymbol{s})q^*(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')d\Gamma &= \lim_{\epsilon\to 0}\int_{\Gamma'} u(\boldsymbol{s})\;\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{2\pi|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^2}d\Gamma \\ &= \lim_{\epsilon\to 0}\int_{\Gamma-\Gamma^*_\epsilon} u(\boldsymbol{s})\;\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{2\pi|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^2}d\Gamma + \lim_{\epsilon\to 0}\int_{\Gamma_\epsilon} u(\boldsymbol{s})\;\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{2\pi|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^2}d\Gamma.\end{aligned} \tag{4.32}$$

Puisque $\int_\Gamma uq^*d\Gamma$ est fortement singulière [75], l'intégrale sur la frontière modifiée $\Gamma-\Gamma^*_\epsilon$ représente (par définition) sa partie principale de Cauchy

7. L'intégrant est singulier en certains points mais son intégrale est convergente.

8. La règle de l'hôpital s'énonce ainsi (dans le cas 1D) : si f et g sont deux fonctions dérivables en x_0 et telles que le quotient $\frac{f'(x_0)}{g'(x_0)}$ existe, alors $\lim_{x\to x_0}\frac{f(x)}{g(x)} = \frac{f'(x_0)}{g'(x_0)}$.

$$\lim_{\epsilon\to 0}\int_{\Gamma-\Gamma_\epsilon^*} u(\boldsymbol{s})\ \frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{2\pi|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^2}d\Gamma = \lim_{\epsilon\to 0}\int_{\Gamma-\Gamma_\epsilon^*} u(\boldsymbol{s})q^*(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')d\Gamma$$
$$\equiv PP\int_\Gamma u(\boldsymbol{s})q^*(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')d\Gamma. \tag{4.33}$$

La seconde intégrale qui apparaît dans (4.32) donne [9]

$$\lim_{\epsilon\to 0}\int_{\Gamma_\epsilon} u(\boldsymbol{s})\ \frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}')}{2\pi|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}'|^2}d\Gamma = \lim_{\epsilon\to 0}\int_{\theta=0}^{\alpha} u(\boldsymbol{s})\frac{\epsilon}{2\pi\epsilon^2}\epsilon d\theta$$
$$= u(\boldsymbol{s}')\int_{\theta=0}^{\alpha}\frac{1}{2\pi}d\theta$$
$$= \frac{\alpha}{2\pi}u(\boldsymbol{s}'). \tag{4.34}$$

En rassemblant tous ces résultats, l'expression (4.22) devient dans la limite où $\boldsymbol{r}' \to \boldsymbol{s}' \in \Gamma$

$$\left(1-\frac{\alpha}{2\pi}\right)u(\boldsymbol{s}') + PP\int_\Gamma d\Gamma\ u(\boldsymbol{s})\boldsymbol{n}\cdot\nabla G^{(2\mathrm{D})}(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}') = \int_\Gamma d\Gamma\ G^{(2\mathrm{D})}(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}\cdot\nabla u(\boldsymbol{s}), \tag{4.35}$$

où PP désigne la partie principale de Cauchy. Il est possible d'écrire une équation intégrale plus compacte valable pour $\boldsymbol{r}'$ partout dans l'espace

$$c(\boldsymbol{r}')u(\boldsymbol{r}') + PP\int_\Gamma d\Gamma\ u(\boldsymbol{s})\boldsymbol{n}\cdot\nabla G^{(2\mathrm{D})}(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}') = \int_\Gamma d\Gamma\ G^{(2\mathrm{D})}(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}')\boldsymbol{n}\cdot\nabla u(\boldsymbol{s}), \tag{4.36}$$

où

$$c(\boldsymbol{r}') = \begin{cases} 1-\frac{\alpha}{2\pi} & \text{pour } \boldsymbol{r}'\in\Gamma \\ 1 & \text{pour } \boldsymbol{r}'\in\Omega \\ 0 & \text{pour } \boldsymbol{r}'\notin\Gamma, \boldsymbol{r}'\notin\Omega. \end{cases} \tag{4.37}$$

La géométrie du problème est approximée en divisant (on dit aussi "maillée") la frontière du domaine en petits éléments appelés *éléments de frontière* qui sont

9. Ce terme est appelé le *résidu* de l'intégrale fortement singulière $\int_\Gamma uq^* d\Gamma$, à ne pas confondre avec le terme "résidu" employé aussi en BEM pour désigner l'erreur entre la solution exacte et la solution approchée d'une équation.

ici simplement des petits segments enlaçant la géométrie 2D [voir Fig. 4.1 (b)]. Les inconnues sont alors déterminées en chacun des nœuds du maillage à l'aide de (4.37) puis la solution est interpolée partout sur toute la frontière en utilisant des fonctions continues par morceaux [voir Fig. 4.1 (c)].

La frontière du domaine est divisée en N_e éléments $\Gamma^{(1)}, \cdots, \Gamma^{(N_e)}$ dont chacun possède $N^{(e)}$ nœuds [voir Fig. 4.1 (b)]. Dans l'élément (e), muni d'un système de coordonnées locales x, les inconnues $u^{(e)}$ et $q^{(e)}$ sont interpolées par des fonctions d'interpolation $\phi_n(x)$ (appelées aussi *fonctions de base*) et en utilisant leur valeur aux nœuds $u_n^{(e)}$ et $q_n^{(e)}$

$$u^{(e)}(x) = \sum_{n=1}^{N^{(e)}} u_n^{(e)} \phi_n(x) \quad \text{et } q^{(e)}(x) = \sum_{n=1}^{N^{(e)}} q_n^{(e)} \phi_n(x). \tag{4.38}$$

En insérant les expressions (4.38) dans (4.36), on obtient

$$cu + \sum_{e=1}^{N_e} \left(\sum_{n=1}^{N^{(e)}} u_n^{(e)} \int_{\Gamma^{(e)}} d\Gamma \; q^* \phi_n \right) = \sum_{e=1}^{N_e} \left(\sum_{n=1}^{N^{(e)}} q_n^{(e)} \int_{\Gamma^{(e)}} d\Gamma \; u^* \phi_n \right). \tag{4.39}$$

Pour résoudre numériquement (4.39), on peut multiplier cette équation par des fonctions test *a priori* quelconques et intégrer de nouveau sur la frontière du domaine. Les différentes façons de choisir ces fonctions test sont associées à différentes méthodes pour résoudre (4.39) [75]. On peut par exemple choisir ces fonctions test égales aux fonctions d'interpolation ϕ_n que nous avons utilisées pour exprimer les inconnues. Cette approche est appelée *méthode de Galerkin symétrique* et sera utilisée pour illustrer le cas 3D (voir la section 4.5.3). Une autre façon de procéder est d'imposer à ce que (4.39) soit vérifiée en chacun des nœuds du maillage. Cette approche est appelée *méthode par collocation* et revient en fait à choisir la fonction test égale à une fonction delta qui est nulle partout sauf aux nœuds du maillage. Cette approche est celle que nous allons maintenant utiliser pour résoudre (4.39) footnoteLa méthode de Galerkin et la méthode par collocation sont donc deux sous-méthodes de la méthode des résidus pondérés que nous utilisons ici..

En utilisant la méthode par collocation et en numérotant globalement tous les nœuds de la discrétisation $m = 1, 2, \cdots, N$, l'équation (4.39) s'écrit au nœud $m = 1$

$$\begin{aligned} u_1 \underbrace{\left(\int_{\Gamma^{(1,e)}} d\Gamma\ q^*(x,x^1)\phi_1 + c_1\right)}_{\bar{H}_{11}} &+ \ldots + u_N \underbrace{\int_{\Gamma^{(N,e)}} d\Gamma\ q^*(x,x^1)\phi_N}_{H_{1N}} \\ = q_1 \underbrace{\int_{\Gamma^{(1,e)}} d\Gamma\ u^*(x,x^1)\phi_1}_{G_{11}} &+ \ldots + q_N \underbrace{\int_{\Gamma^{(N,e)}} d\Gamma\ u^*(x,x^1)\phi_N}_{G_{1N}}, \end{aligned} \tag{4.40}$$

où l'intégrale $\int_{\Gamma^{(m,e)}} d\Gamma \bullet$ est la somme de toutes les intégrales sur les éléments (e) dans lesquels le nœud m est localisé. En utilisant exactement la même procédure pour les $(N-1)$ autres nœuds de la discrétisation, on obtient un système de N équations que l'on peut écrire sous forme matricielle

$$\begin{pmatrix} \bar{H}_{11} & H_{12} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & \bar{H}_{22} & \cdots & H_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{N1} & H_{N2} & \cdots & \bar{H}_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} & \cdots & G_{1N} \\ G_{21} & G_{22} & \cdots & G_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{N1} & G_{N2} & \cdots & G_{NN} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_N \end{pmatrix}, \tag{4.41}$$

ou sous forme condensée

$$\boldsymbol{H}\boldsymbol{u} = \boldsymbol{G}\boldsymbol{q}. \tag{4.42}$$

Une fois que les valeurs de u et q ont été déterminées sur la frontière du domaine en résolvant numériquement (4.41) (voir application plus loin), on peut utiliser de nouveau l'équation (4.39) (avec $c = 1$) afin d'obtenir les valeurs de u et q partout à l'intérieur du domaine. Afin de simplifier la résolution "à la main" de ce problème, on choisit des fonctions d'interpolation constantes sur chaque élément de frontière ($\phi_n = 1$) et un seul nœud par élément centré sur cet élément [10]. En discrétisant maintenant l'intérieur du domaine, on trouve la valeur de u en un point $\boldsymbol{r}^l$ du maillage dans le domaine

$$u(\boldsymbol{r}^l) = \sum_{e=1}^{N_e} u_e \underbrace{\left(\int_{\Gamma^{(e)}} d\Gamma\ \frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}^l)}{2\pi|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}^l|^2}\right)}_{H_{le}} - \sum_{e=1}^{N_e} q_e \underbrace{\left(\int_{\Gamma^{(e)}} d\Gamma\ \frac{\ln|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}^l|}{2\pi}\right)}_{G_{le}}. \tag{4.43}$$

10. Afin d'améliorer la précision du résultat final, on peut utiliser des polynômes d'interpolation d'ordre plus élevé et un nombre de nœuds par élément plus important...

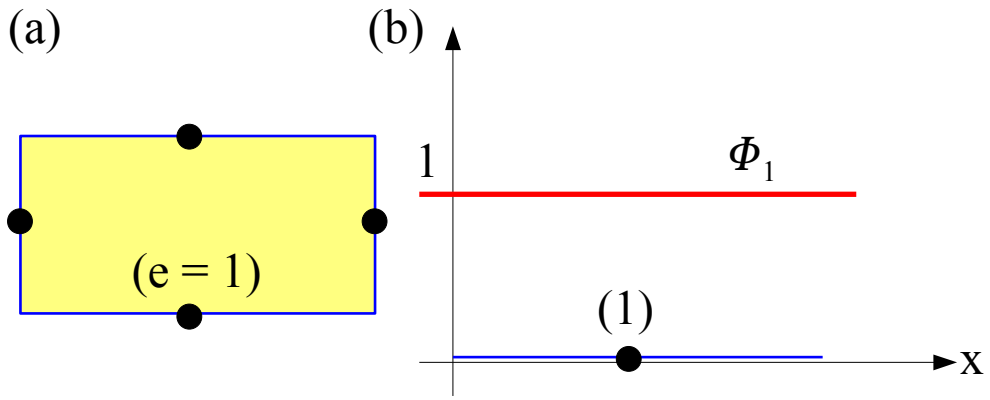


FIGURE 4.3 – *Application du BEM au cas d'un rectangle. (a) Discrétisation des bords du rectangle en utilisant un élement par coté à un nœud. (b) Fonction d'interpolation constante ($\phi_1 = 1$) utilisée pour interpoler la solution sur un élément de la discrétisation.*

En définissant les vecteurs lignes $\boldsymbol{H}_l^T = [H_{l1}\ H_{l2}\ \cdots\ H_{lN_e}]$ et $\boldsymbol{G}_l^T = [G_{l1}\ G_{l2}\ \cdots\ G_{lN_e}]$, le système précédent peut s'écrire finalement sous la forme condensée

$$u(\boldsymbol{r}^l) = \boldsymbol{H}_l^T \boldsymbol{u} - \boldsymbol{G}_l^T \boldsymbol{q} \quad \text{pour } \boldsymbol{r}^l \in \Omega. \tag{4.44}$$

Application au cas d'un rectangle. Considérons un rectangle de longueur 2 et de largeur 1. Les bords de ce rectangle sont discrétisés en utilisant quatre éléments (un élément par côté) (voir Fig. 4.3). On choisit des fonctions d'interpolation constantes sur chacun de ces éléments auxquels on associe un nœud centré sur l'élément ($\phi_1 = 1$ et $N^{(e)} = 1$). On impose de plus les conditions aux limites suivantes : $\bar{u}_1 = 0$, $\bar{u}_3 = 100$ et $\bar{q}_2 = \bar{q}_4 = 0$, où la "barre" au-dessus de ces quantités est là pour nous rappeler que leur valeur est connue. Les inconnues de ce problème sont donc u_2, u_4, q_1 et q_3.
Les nœuds étant choisis au centre des éléments, on a $\alpha = \pi$ et donc $c(x') = 1/2$, ce qui donne pour le nœud l

$$\frac{1}{2}u_l + \sum_{e=1}^{4} \underbrace{\left(-\int_{\Gamma^{(e)}} d\Gamma\ \frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}^l)}{2\pi|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}^l)|^2} \right)}_{H_{le}} u_e = \sum_{e=1}^{4} \underbrace{\left(-\int_{\Gamma^{(e)}} d\Gamma\ \frac{\ln|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}^l|}{2\pi} \right)}_{G_{le}} q_e. \tag{4.45}$$

En choisissant successivement $l = 1, 2, 3$ et 4, on obtient un système de quatre équations permettant de déterminer les quatre inconnues du problème. On trouve après quelques calculs [75]

$$\frac{1}{2}\begin{pmatrix} \bar{u}_1 \\ u_2 \\ \bar{u}_3 \\ u_4 \end{pmatrix} + \boldsymbol{H}\begin{pmatrix} \bar{u}_1 \\ u_2 \\ \bar{u}_3 \\ u_4 \end{pmatrix} = \boldsymbol{G}\begin{pmatrix} q_1 \\ \bar{q}_2 \\ q_3 \\ \bar{q}_4 \end{pmatrix}, \tag{4.46}$$

avec

$$\boldsymbol{H} \approx \begin{pmatrix} 0 & -0.2110 & -0.0780 & -0.2110 \\ -0.125 & 0 & -0.125 & -0.250 \\ -0.0780 & -0.2110 & 0 & -0.2110 \\ -0.125 & -0.250 & -0.125 & 0 \end{pmatrix} \tag{4.47}$$

et

$$\boldsymbol{G} \approx \begin{pmatrix} 0.2695 & -0.0175 & -0.1119 & -0.0175 \\ -0.0210 & 0.3183 & -0.0210 & -0.0420 \\ -0.1119 & -0.0175 & 0.2695 & -0.0175 \\ -0.0210 & -0.0420 & -0.0210 & 0.3183 \end{pmatrix}. \tag{4.48}$$

En prenant $\bar{u}_1 = 0$, $\bar{u}_3 = 100$ et $\bar{q}_2 = \bar{q}_4 = 0$ et en utilisant (4.47) et (4.48), le système (4.46) s'écrit numériquement (après l'avoir réarrangé afin d'isoler le vecteur des inconnues)

$$\begin{pmatrix} -0.2695 & -0.2110 & 0.1119 & -0.2110 \\ 0.0210 & 0.5000 & 0.0210 & -0.2500 \\ 0.1119 & -0.2110 & -0.2695 & -0.2110 \\ 0.0210 & -0.2500 & 0.0210 & 0.5000 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} q_1 \\ u_2 \\ q_3 \\ u_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 7.80 \\ 12.50 \\ -50.00 \\ 12.50 \end{pmatrix}. \tag{4.49}$$

L'inversion du système précédent donne la valeur des inconnues

$$\begin{pmatrix} q_1 \\ u_2 \\ q_3 \\ u_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -75.77 \\ 50.00 \\ 75.77 \\ 50.00 \end{pmatrix}. \tag{4.50}$$

Ce résultat peut être comparé au résultat analytique pour lequel $u_2 = u_4 = 50$ et $q_3 = -q_1 = 50$. Le résultat approché (4.50) que nous venons de trouver en BEM

coïncide donc pour la valeur de u mais l'erreur est importante pour q. Afin d'obtenir un résultat plus précis, il faudrait affiner la discrétisation des bords du rectangle et utiliser des polynômes d'interpolation d'ordre plus élevé. Les valeurs de u et q étant déterminées sur les bords du domaine, l'équation (4.44) nous permettrait d'obtenir les valeurs de u et q partout à l'intérieur du rectangle. Pour ne pas alourdir cet exposé, nous laissons le soin au lecteur d'effectuer cette dernière étape.

4.5.3 Exemple 3D du BEM direct

Nous allons utiliser ici la méthode des éléments finis de frontière afin de résoudre l'équation de Poisson pour le potentiel en présence d'une distribution volumique de charges $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$ et d'un milieu limité par une surface $\partial\Omega$ (particule) et dont les conditions aux limites sur le potentiel ne sont pas connues. La situation que nous allons décrire correspond à celle des expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) que nous avons réalisées (voir le chapitre 10) [11]. Bien que les conditions aux limites ne soient pas connues car non fixées dans ces expériences, une équation intégrale sur le potentiel (dans la méthode directe) et sur la densité de charges induite à la surface de la particule (dans la méthode indirecte) pourra quand même être obtenue en utilisant les conditions de continuité du potentiel et de la composante normale du déplacement électrique à la traversée de la particule. Bien que ce ne soit pas la méthode directe que a été utilisée dans nos simulations, nous illustrons ici cette méthode à titre pédagogique. Le système d'unité CGS (gaussien) sera utilisé dans la suite.

Considérons une particule de volume Ω constituée d'un matériau homogène décrit par la permittivité diélectrique ϵ_1 plongée dans milieu également homogène et infini de permittivité ϵ_2 (voir Fig. 4.4).

On cherche à résoudre l'équation de Poisson dans tout l'espace en présence de la particule

11. Très brièvement, nous avons réalisé des expériences EELS sur des métamatériaux (split-ring resonators). La distribution volumique de charges était alors associée aux électrons incidents et le "milieu limité par une surface" était celui du métamatériau étudié. Nos simulations numériques ont consisté à déterminer les champs électromagnétiques (potentiel, champ électrique, EELS...) autour de la particule par la méthode des éléments finis de frontière (BEM indirect).

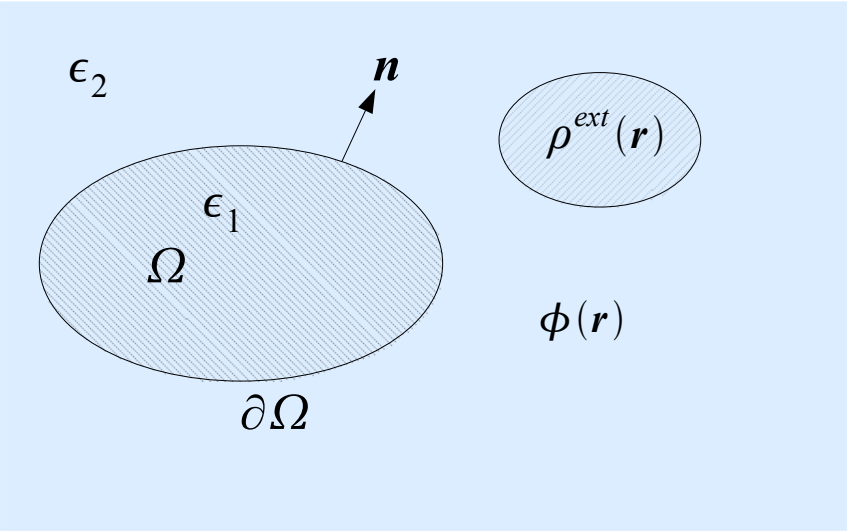


FIGURE 4.4 – *On considère une particule constituée d'un matériau homogène décrit par la permittivité diélectrique ϵ_1 plongée dans milieu homogène et infini de permittivité ϵ_2.*

$$-\nabla^2\phi(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} 0 \text{ dans la région 1 où la densité de charges est nulle} \\ \dfrac{4\pi\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r})}{\epsilon_2} \text{ dans la région 2 où la densité de charges est non nulle,} \end{cases} \tag{4.51}$$

avec les conditions de continuité du potentiel et du déplacement électrique à la traversée de la particule

$$\begin{cases} \phi^-(\boldsymbol{s}) = \phi^+(\boldsymbol{s}) \equiv \phi(\boldsymbol{s}) \\ \epsilon_1\ \boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^-(\boldsymbol{s}) = \epsilon_2\ \boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^+(\boldsymbol{s}), \end{cases} \tag{4.52}$$

où $\phi^\pm$ font référence au potentiel à l'extérieur (+) et à l'intérieur (-) de la particule respectivement lorsque $\boldsymbol{r}$ est infiniment proche de la surface de la particule. En utilisant les expressions (A.20) et (A.22), dérivées dans l'annexe A de ce manuscrit, lorsque $\boldsymbol{r}$ est à l'intérieur de la particule ($\boldsymbol{r} \in \Omega$) puis à l'extérieur ($\boldsymbol{r} \notin \Omega$), les conditions de continuité (4.52) et la fonction de Green homogène du système infini $G_0 = 1/|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$, on obtient la formulation intégrale équivalente au problème (4.51)

$$\phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{4\pi}\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\phi^+(\boldsymbol{s}') - \frac{1}{4\pi}\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}'),\ \ \boldsymbol{r}\in\Omega \tag{4.53}$$

$$0 = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}')\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\phi^+(\boldsymbol{s}') - \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}'),\ \ \boldsymbol{r}\notin\Omega, \tag{4.54}$$

avec

$$\phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{r}'\frac{\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}')}{\epsilon_2|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{4.55}$$

et

$$G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = \frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}. \tag{4.56}$$

Nous obtenons deux équations intégrales donnant le potentiel à la surface de la particule en fonction du potentiel extérieur $\phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$ dû à la densité volumique de charges $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$. Afin d'obtenir une équation intégrale ne portant que sur le potentiel à la surface de la particule (que l'on pourra résoudre numériquement pour en déduire ensuite le potentiel partout dans l'espace en utilisant (A.20) et (A.22) et éventuellement d'autres grandeurs électromagnétiques dérivées du potentiel), on fait tendre $\boldsymbol{r}$ vers $\boldsymbol{s}$ dans (4.53) et (4.54). Posons dès à présent

$$I_1(\boldsymbol{r}) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}'),\ \ \boldsymbol{r}\in\Omega \tag{4.57}$$

$$I_2(\boldsymbol{r}) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}'),\ \ \boldsymbol{r}\notin\Omega. \tag{4.58}$$

A cause de la singularité de $\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}')$ qui apparaît lorsque $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{s}=\boldsymbol{s}'$, les intégrales I_1 et I_2 doivent être définies au sens de la valeur principale de Cauchy. Pour le calcul de I_1 (lorsque $\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{s}$), on augmente la frontière d'intégration d'un petit cercle de rayon ϵ afin de passer au-dessus de la singularité et ensuite on évalue l'intégrale dans la limite où $\epsilon\to 0$. Cette procédure est explicitée en détail dans l'exemple 2D que nous avons traité précédemment (voir la section 4.5.2). En notant $\partial\Delta\Gamma$ la frontière associée à cette déformation, on obtient

$$\begin{aligned} I_1(\boldsymbol{s}) &= \lim_{\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{s}} I_1(\boldsymbol{r}) \\ &= PP \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}) + Res, \end{aligned} \tag{4.59}$$

où PP désigne de nouveau la partie principale de Cauchy et Res le résidu qui est l'intégrale évaluée sur $\partial\Delta\Gamma$

$$Res = \lim_{\epsilon\to 0}\oint_{\partial\Delta\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = \phi(\boldsymbol{s})\lim_{\epsilon\to 0}\oint_{\partial\Delta\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}'). \tag{4.60}$$

En choisissant le point $\boldsymbol{s}$ comme origine, on trouve que la dernière intégrale donne

$$\lim_{\epsilon\to 0}\oint_{\partial\Delta\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = -\int_0^{\pi/2} d\theta\int_0^{2\pi} d\phi\ \epsilon^2\sin\theta\frac{1}{\epsilon^2} = -2\pi \tag{4.61}$$

et donc

$$I_1(\boldsymbol{s}) = -2\pi\phi(\boldsymbol{s}) + PP\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}'). \tag{4.62}$$

Lorsque $\boldsymbol{r}$ approche la surface de la particule de l'extérieur, le résidu précédent change simplement de signe et donc

$$I_2(\boldsymbol{s}) = +2\pi\phi(\boldsymbol{s}) + PP\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}'). \tag{4.63}$$

Dans la limite où $\boldsymbol{r}$ tend vers $\boldsymbol{s}$, les équations (4.53) et (4.54) deviennent donc [12]

$$\phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{s}) = \frac{1}{4\pi}\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\phi^+(\boldsymbol{s}') - \frac{1}{4\pi}PP\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') + \frac{1}{2}\phi(\boldsymbol{s}) \tag{4.64}$$

$$0 = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\phi^+(\boldsymbol{s}') - PP\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') - 2\pi\phi(\boldsymbol{s}). \tag{4.65}$$

12. La procédure de limite que nous avons utilisée pour déterminer I_1 et I_2 infiniment proche de la surface, revient à écrire au sens des distributions que $\lim_{t\to 0^+}\boldsymbol{n}\cdot\nabla G_0(|\boldsymbol{s}\pm t\boldsymbol{n}-\boldsymbol{s}'| = \lim_{t\to 0^+}\boldsymbol{n}\cdot\nabla\frac{1}{|\boldsymbol{s}\pm t\boldsymbol{n}-\boldsymbol{s}'|} = -\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^3} \mp 2\pi\delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')$ [29].

D'après l'équation (4.65), on a

$$\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\, G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\phi^+(\boldsymbol{s}') = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} PP \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\, \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') + 2\pi\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\phi(\boldsymbol{s}). \quad (4.66)$$

En substituant cette expression dans (4.64) afin d'éliminer l'intégrale en $\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\phi^+(\boldsymbol{s}')$, on obtient finalement une équation intégrale qui porte uniquement sur le potentiel à la surface de la particule [71, 83] :

$$\phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{s}) = \frac{\epsilon_1+\epsilon_2}{2\epsilon_2}\phi(\boldsymbol{s}) + \frac{\epsilon_1-\epsilon_2}{4\pi\epsilon_2} PP \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\, \phi(\boldsymbol{s}')\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}'), \quad (4.67)$$

avec explicitement (pour $\boldsymbol{s}\neq\boldsymbol{s}'$)

$$\boldsymbol{n}'\cdot\nabla' G_0(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = \boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\frac{1}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|} = -\boldsymbol{n}\cdot\nabla\frac{1}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|} \quad (4.68)$$

$$= \frac{\boldsymbol{n}'\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^3}. \quad (4.69)$$

Résolution numérique. En BEM, l'équation intégrale précédente est résolue numériquement en discrétisant la surface de la particule en petits éléments puis en exprimant le potentiel comme une combinaison linéaire de fonctions d'interpolation $u_n^{(q)}$ définies sur ces éléments (attention car ici on a changé les notations par rapport au cas 2D)

$$\phi(\boldsymbol{s}) = \sum_{n=1}^{N} \phi_n u_n^{(q)}(\boldsymbol{s}), \quad (4.70)$$

où $q = 1, 2\ldots$ est l'ordre des fonctions d'interpolation et N est le nombre total de nœuds utilisé. En reportant (4.70) dans (4.67) et en multipliant le résultat obtenu par des fonctions test $v_m^{(p)}$, $m = 1,\ldots,M$ égales aux fonctions d'interpolation $v_m^{(p)} = u_m^{(q)}\ \forall m$ (méthode de Galerkin) puis en intégrant de nouveau sur la surface de la particule[13] on obtient [71]

13. La méthode utilisée ici est un peu différente de celle que nous avions utilisée dans le cas 2D. Alors que dans le cas 2D, nous nous étions contentés de reporter l'expression du potentiel écrite en terme des fonctions d'interpolation dans l'équation intégrale à résoudre, ici nous avons ajouté une étape supplémentaire consistant à multiplier le résultat obtenu par une fonction test puis à

$$\sum_{n=1}^{N} \int_{\partial\Omega_m} d\boldsymbol{s}\; u_m^{(q)}(\boldsymbol{s}) \left[\frac{\epsilon_1+\epsilon_2}{2\epsilon_2} u_n^{(q)}(\boldsymbol{s}) + \frac{\epsilon_1-\epsilon_2}{4\pi\epsilon_2} \int_{\partial\Omega_n} d\boldsymbol{s}' K(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') u_n^{(q)}(\boldsymbol{s}') \right] \phi_n = \int_{\partial\Omega_m} d\boldsymbol{s}\; u_m^{(q)}(\boldsymbol{s}) \phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{s}), \tag{4.71}$$

où $\partial\Omega_n$ est le support $u_n^{(q)}$ et où on a posé

$$K(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = \boldsymbol{n}' \cdot \nabla' \frac{1}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|} = \frac{\boldsymbol{n}' \cdot (\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|}. \tag{4.72}$$

L'équation discrétisée (4.71) peut s'écrire aussi sous forme condensée

$$\hat{A}\hat{\phi} = \hat{b}, \tag{4.73}$$

où $\hat{\phi} = [\phi_1, \cdots, \phi_N]^T$ est le vecteur des inconnues, c'est-à-dire la valeur du potentiel en chacun des nœuds d'un élément et

$$\begin{aligned} A_{mn} &= \int_{\partial\Omega_m} d\boldsymbol{s}\; u_m^{(q)}(\boldsymbol{s}) \left[\frac{\epsilon_1+\epsilon_2}{2\epsilon_2} u_n^{(q)}(\boldsymbol{s}) + \frac{\epsilon_1-\epsilon_2}{4\pi\epsilon_2} \int_{\partial\Omega_n} d\boldsymbol{s}' K(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') u_n^{(q)}(\boldsymbol{s}') \right] \\ b_m &= \int_{\partial\Omega'_m} d\boldsymbol{s}\; u_m^{(p)}(\boldsymbol{s}) \phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{s}). \end{aligned} \tag{4.74}$$

Différents types de solveurs numériques peuvent être utilisés pour inverser le système (4.73) et trouver la valeur du potentiel aux nœuds du maillage. Citons par exemple le solveur itératif "GMRES" qui a été utilisé par A. Sihvola pour résoudre le problème précédent sur des particules de forme polyédrique (solides de Platon) [71] [14]. Une fois le potentiel déterminé à la surface de la particule, le potentiel partout dans l'espace peut être déduit en utilisant les équations (A.20) et (A.22).

intégrer de nouveau sur la surface de la particule. Cette méthode est celle que nous avons utilisée dans nos simulations numériques et c'est pour cette raison que nous l'exposons dans ce problème.

14. Dans ce papier, la surface de la particule est discrétisée en utilisant des triangles et des polynômes d'ordre 3 sont utilisés pour exprimer le potentiel. Les intégrales qui apparaissent dans le calcul des éléments de matrice A_{mn} et qui peuvent se réduire à des intégrales portant sur la surface des éléments triangulaires sont résolues par l'auteur en utilisant les résultats rapportés dans [84].

4.6 Formulation intégrale du BEM indirect dans l'approximation non retardée et introduction à nos simulations numériques

Dans le dernier exemple traité dans la section précédente (voir la section 4.5.3), nous avons utilisé le BEM direct pour résoudre l'équation de Poisson pour le potentiel (avec des conditions aux limites inconnues) partout à l'intérieur et à l'extérieur d'une particule en fonction du potentiel à sa surface. Dans le BEM indirect [29], que nous avons utilisée dans nos propres simulations numériques d'EELS, il s'agit de résoudre une équation intégrale de surface ne portant pas directement sur le potentiel mais sur la densité de charges induite à la surface de la particule. Toutes les autres grandeurs d'intérêt (potentiel, champ électrique, EELS, SNOM...) pourront ensuite être déduites à partir de la densité de charges calculée. En plus d'être une grandeur intermédiaire à partir de laquelle toutes les autres grandeurs peuvent être dérivées, la densité de charges calculée ici dans le contexte d'une expérience EELS et qui est inaccessible directement par ces expériences, nous a permis d' interpréter nos propres résultats expérimentaux (voir le chapitre 11). Bien que la méthode indirecte puisse être introduite dans un cadre mathématique très général, nous l'illustrerons ici dans le contexte particulier d'une expérience EELS. Les calculs seront effectués dans l'approximation non retardée, c'est-à-dire que l'interaction entre les électrons incidents et la particule étudiée sera décrite par l'équation de Poisson. Les champs électromagnétiques seront par ailleurs décrits dans l'espace des fréquences angulaires et le système d'unité CGS (gaussien) sera utilisé.

Considérons une particule (milieu 1) constituée d'un matériau homogène et décrit par la permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ plongée dans un milieu également homogène et infini (milieu 2) de permittivité $\epsilon_2(\omega)$. On suppose que la particule est sondée dans une expérience EELS par un faisceau d'électrons rapides passant à l'extérieur ou à l'intérieur de celle-ci. On appellera $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)$ la densité volumique de charges associée aux électrons du faisceau [15].

15. Il n'est en fait pas nécessaire ici de préciser la forme de la densité de charges de l'électron qui pourrait être totalement arbitraire. Dans le cas particulier où l'électron voyage en ligne droite selon l'axe Oz à vitesse $\boldsymbol{v}$ constante et suivant la trajectoire $\boldsymbol{r}_e(t) = (\boldsymbol{R}_0, z = vt)$ où $\boldsymbol{R}_0 = (x_0, y_0)$ est le paramètre d'impact de l'électron (ce qui est le cas dans une expérience EELS), la densité de charges de l'électron est donnée par (3.53) : $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega) = -\frac{1}{v}\delta(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_0)e^{i\omega z/v}$.

L'interaction entre le faisceau d'électrons et la particule est entièrement décrite, dans l'approximation non retardée, par l'équation de Poisson

$$\nabla \left[\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)\nabla\phi(\boldsymbol{r},\omega)\right] = -4\pi\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega), \tag{4.75}$$

où

$$\epsilon(\boldsymbol{r},\omega) = \begin{cases} \epsilon_1(\omega) & \text{si } \boldsymbol{r} \text{ est dans le milieu 1} \\ \epsilon_2(\omega) & \text{si } \boldsymbol{r} \text{ est dans le milieu 2.} \end{cases} \tag{4.76}$$

L'équation (4.75) peut encore être écrite sous la forme

$$\nabla\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{r},\omega) + \epsilon(\boldsymbol{r},\omega)\nabla^2\phi(\boldsymbol{r},\omega) = -4\pi\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega), \tag{4.77}$$

c'est-à-dire

$$\nabla^2\phi(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{-4\pi\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)}{\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)} - \frac{\nabla\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{r},\omega)}{\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)}. \tag{4.78}$$

La solution de (4.78) peut s'écrire formellement sous la forme [29]

$$\phi(\boldsymbol{r},\omega) = \phi^{\infty}(\boldsymbol{r},\omega) + \phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega), \tag{4.79}$$

où

$$\phi^{\infty}(\boldsymbol{r},\omega) = \int d\boldsymbol{r}' \frac{\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega)}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{4.80}$$

et

$$\phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{1}{4\pi}\int d\boldsymbol{r}' \frac{\nabla\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{r}',\omega)}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \tag{4.81}$$

où $\nabla\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)$ est nul partout sauf à l'interface entre la particule et son environnement. $\phi^{\infty}(\boldsymbol{r},\omega)$ représente le potentiel écranté qui serait créé par $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)$ dans le milieu en l'absence de particule comme s'il était infini. $\phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega)$ représente le potentiel induit dans le milieu dû à la présence de la particule. Plus précisément

$$\frac{1}{4\pi}\frac{\nabla\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{r},\omega)}{\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)} = -\frac{1}{4\pi}\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)\nabla\left[\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)}\right]\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{r},\omega) \tag{4.82}$$

$$= \sigma(\boldsymbol{s},\omega)\delta_{\boldsymbol{s}}, \tag{4.83}$$

où $\sigma(\boldsymbol{s},\omega)$ est la densité de charges induite à la surface de la particule et que nous nous proposons de déterminer par le BEM indirect et δ_s est une fonction nulle partout sauf sur l'interface. En utilisant fait que

$$\nabla\left[\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)}\right] = \frac{\epsilon_1(\omega)-\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)\epsilon_2(\omega)}\boldsymbol{n}\delta_{\boldsymbol{s}}, \tag{4.84}$$

où $\boldsymbol{n}$ est un vecteur normal en $\boldsymbol{s}$ orienté du milieu 1 vers le milieu 2 et que la quantité $-\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)\nabla\phi(\boldsymbol{r},\omega)$ représente le déplacement électrique dont la composante normale est continue à la traversée de la particule, on obtient que

$$\sigma(\boldsymbol{s},\omega) = \frac{1}{4\pi}\frac{\epsilon_1(\omega)-\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)\epsilon_2(\omega)}\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{D}(\boldsymbol{s},\omega) \tag{4.85}$$

et (4.81) peut s'écrire comme

$$\phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma(\boldsymbol{s},\omega)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}, \tag{4.86}$$

où l'intégrale $\oint_{\partial\Omega}$ signifie que l'on intègre sur la surface de la particule. La densité de charges induite à la surface de la particule est donnée par la discontinuité de la composante normale du champ électrique à la traversée de la particule

$$4\pi\sigma(\boldsymbol{s},\omega) = \boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{-}(\boldsymbol{s},\omega) - \boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{+}(\boldsymbol{s},\omega). \tag{4.87}$$

Par ailleurs, la composante normale du déplacement électrique est continue à la traversée de la particule

$$\epsilon_1(\omega)\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{-}(\boldsymbol{s},\omega) = \epsilon_2(\omega)\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{+}(\boldsymbol{s},\omega). \tag{4.88}$$

En insérant (4.88) dans (4.87), on obtient [16]

16. Remarque : en multipliant (4.89) par $-\epsilon_2(\omega)$ ou (4.90) par $-\epsilon_1(\omega)$, on retrouve (4.85).

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{+}(\boldsymbol{s},\omega)=\frac{4\pi\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}\sigma(\boldsymbol{s},\omega) \tag{4.89}$$

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{-}(\boldsymbol{s},\omega)=\frac{4\pi\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}\sigma(\boldsymbol{s},\omega). \tag{4.90}$$

La dérivée normale du potentiel total de part et d'autre de la surface de la particule s'obtient en procédant de la même façon qu'en (4.5.2) et (4.5.3), c'est-à-dire en définissant l'intégrale de surface qui apparaît dans ϕ^{bound} au sens de la valeur principale de Cauchy [17]

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{+}(\boldsymbol{s},\omega)=\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{\infty}(\boldsymbol{s},\omega)+PP\oint_{\partial\Omega}d\boldsymbol{s}'F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma(\boldsymbol{s}',\omega)-2\pi\sigma(\boldsymbol{s},\omega) \tag{4.91}$$

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{-}(\boldsymbol{s},\omega)=\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{\infty}(\boldsymbol{s},\omega)+PP\oint_{\partial\Omega}d\boldsymbol{s}'F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma(\boldsymbol{s}',\omega)+2\pi\sigma(\boldsymbol{s},\omega), \tag{4.92}$$

où $F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')$ est la dérivée normale de $1/|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|$ lorsque $\boldsymbol{s}\neq\boldsymbol{s}'$

$$F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')=-\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^3}. \tag{4.93}$$

En insérant la relation (4.89) (ou (4.90)) dans (4.91) (ou (4.92)), on obtient l'équation intégrale sur la densité de charges induite à la surface de la particule [29] [18]

$$\boxed{2\pi\left[\frac{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}\right]\sigma(\boldsymbol{s},\omega)=\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{\infty}(\boldsymbol{s},\omega)+PP\oint_{\partial\Omega}d\boldsymbol{s}'F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma(\boldsymbol{s}',\omega)}. \tag{4.94}$$

La résolution numérique de l'équation (4.94) donne la densité de charges induite à la surface de la particule dont la forme peut être totalement arbitraire. Une fois que $\sigma(\boldsymbol{s},\omega)$ a été calculée, les expressions (4.80) et (4.86) permettent de déterminer le potentiel total partout autour de la particule. D'autres grandeurs d'intérêt comme le champ électrique, le signal EELS (dans une expérience de spectroscopie

17. Plus précisément, cela revient à définir la limite au sens des distributions [29]

$$\lim_{t\to0^+}\boldsymbol{n}\cdot\nabla\frac{1}{|\boldsymbol{s}\pm t\boldsymbol{n}-\boldsymbol{s}'|}=-\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^3}\mp2\pi\delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')$$

.

18. Au sens mathématique, il s'agit d'une équation de Fredholm de seconde espèce.

de perte d'énergie des électrons) ou même le signal SNOM (dans une expérience de microscopie de champ proche optique) peuvent aussi être dérivées à partir de la connaissance de $\sigma(\boldsymbol{s},\omega)$. Nous détaillons dans la section (10.3.1) du chapitre 10, consacré à nos résultats expérimentaux et théoriques, la procédure de discrétisation que nous avons utilisée pour résoudre (4.94). Les expressions explicites du signal EELS (et du SNOM) en fonction de la densité de charges sont dérivées dans le chapitre 16 [pour l'EELS, voir Eq. (16.17) et pour le SNOM, voir Eq. (16.27)] et peuvent aussi être trouvées pour l'EELS dans [29].

4.7 Formulation intégrale du BEM indirect dans le régime retardé

D'autres simulations numériques ont été réalisées en complément des nôtres par V. Myroshnychenko et F. J. García de Abajo (CSIC, Madrid) qui ont utilisé la formulation indirecte du BEM mais dans le régime retardé [31] où les effets de retard de l'interaction coulombienne, dus à la vitesse finie de la lumière, ont été pris en compte. Alors que dans l'approximation non retardée, la connaissance de la densité de charges à la surface de la particule étudiée est suffisante pour dériver toutes les autres grandeurs d'intérêt (potentiel électrostatique, champ électrique, EELS, SNOM...), dans le régime retardé, il faut en plus connaître la densité de courants induite à la surface de la particule. L'ensemble des équations de Maxwell faisant intervenir à la fois le champ électrique et le champ magnétique doit être utilisé.

Considérons les équations de Maxwell écrites dans l'espace des fréquences angulaires. De nouveau, on utilise la convention (1.11b) ainsi que le système d'unité CGS (gaussien)

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},\omega) & = 4\pi\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega) & \text{(4.95a)} \\ \nabla \cdot \boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},\omega) & = 0 & \text{(4.95b)} \\ \nabla \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},\omega) + ik\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},\omega) & = \dfrac{4\pi}{c}\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega) & \text{(4.95c)} \\ \nabla \times \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) - ik\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},\omega) & = \boldsymbol{0}, & \text{(4.95d)} \end{cases}$$

où $k = \omega/c$,

$$\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega) = \boldsymbol{v}\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega) \tag{4.96}$$

est la densité de courants associée à l'électron incident qui voyage à la vitesse $\boldsymbol{v}$ constante et qui est utilisé pour sonder la particule dans une expérience EELS,

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},\omega) = \epsilon(\boldsymbol{r},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) \text{ (déplacement électrique)}, \tag{4.97}$$

et

$$\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},\omega) = \mu\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},\omega) \text{ (induction magnétique)}. \tag{4.98}$$

On peut exprimer le champ électrique $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega)$ et le champ magnétique $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},\omega)$ en terme du potentiel scalaire $\phi(\boldsymbol{r},\omega)$ et du potentiel vecteur $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega)$ [38]

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) = ik\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega) - \nabla\phi(\boldsymbol{r},\omega) \tag{4.99}$$

$$\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{1}{\mu}\nabla \times \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega). \tag{4.100}$$

Nous imposons de plus à ce que ϕ et $\boldsymbol{A}$ vérifient la condition de jauge de Lorentz afin de fixer leur valeur

$$\nabla \cdot \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega) = ik\epsilon\mu\phi(\boldsymbol{r},\omega). \tag{4.101}$$

En substituant les expressions (4.97), (4.99) et (4.101) dans (4.95a), on obtient l'équation pour le potentiel scalaire (la dépendance est toujours en $(\boldsymbol{r},\omega)$)

$$\left(\nabla^2 + k^2\epsilon\mu\right)\phi = -4\pi\left(\frac{\rho^{\text{ext}}}{\epsilon} + \sigma_s\right), \tag{4.102}$$

où

$$\sigma_s = \frac{1}{4\pi}\boldsymbol{D}\cdot\nabla\frac{1}{\epsilon}. \tag{4.103}$$

De la même façon, en utilisant la troisième équation de Maxwell (4.95c), on obtient l'équation pour le potentiel vecteur

$$\left(\nabla^2 + k^2\epsilon\mu\right)\boldsymbol{A} = -\frac{4\pi}{c}\left(\mu\ \boldsymbol{J}^{\text{ext}} + \boldsymbol{m}\right), \tag{4.104}$$

où

$$\boldsymbol{m} = -\frac{1}{4\pi}\left[i\omega\phi\nabla(\epsilon\mu) + c\ \boldsymbol{H} \times \nabla\mu\right]. \tag{4.105}$$

Les quantités σ_s et $\boldsymbol{m}$ sont non nulles seulement à la surface de la particule et correspondent à des charges et courants additionnels induits à la surface de la particule à cause de la discontinuité de ϵ et de μ. Pour des matériaux non magnétiques ($\mu = 1$) le terme en $\nabla\mu$ qui apparaît dans (4.105) est nul et $\boldsymbol{m}$ est dirigé selon la normale à l'interface (correspondant à la direction de $\nabla\epsilon$). Pour des matériaux magnétiques ($\mu \neq 1$), $\boldsymbol{m}$ n'est jamais parallèle à l'interface si bien qu'il ne peut pas représenter un courant physique contrairement à σ_s qui représente bien une charge de polarisation induite à la surface de la particule. Au lieu d'utiliser explicitement σ_s et $\boldsymbol{m}$, nous introduisons des charges σ_j et courants $\boldsymbol{h}_j$ équivalents qui seront déterminés en utilisant les conditions de continuité des champs électromagnétiques à la traversée de la particule [31].

La solution générale des équations (4.102) et (4.104) qui s'annule à l'infini, s'obtient à partir de la fonction de Green scalaire retardée du système homogène infini dans le milieu $j = 1, 2$ [31]

$$\begin{aligned}\phi(\boldsymbol{r},\omega) =& \frac{1}{\epsilon_j(\omega)}\int d\boldsymbol{r}'\ G_j(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega) \\ &+ \oint_{\partial\Omega_j} d\boldsymbol{s}\ G_j(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|)\sigma_j(\boldsymbol{s},\omega)\end{aligned} \tag{4.106}$$

et

$$\begin{aligned}\boldsymbol{A}(\boldsymbol{r},\omega) =& \frac{\mu_j(\omega)}{c}\int d\boldsymbol{r}'\ G_j(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega) \\ &+ \oint_{\partial\Omega_j} d\boldsymbol{s}\ G_j(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|)\boldsymbol{h}_j(\boldsymbol{s},\omega),\end{aligned} \tag{4.107}$$

où $\partial\Omega_j$ se réfère à la surface délimitant le milieu $j = 1, 2$ et

$$G_j(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|) = \frac{e^{ik_j|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{4.108}$$

est la fonction de Green retardée qui s'annule à l'infini et qui est définie par l'équation

$$\left(\nabla^2 + k_j^2\right) G_j(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|) = -4\pi\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \tag{4.109}$$

dans le milieu j avec $k_j = k\sqrt{\epsilon_j \mu_j}$. Les équations (4.106) et (4.107) sont solution de (4.102) et (4.104) pourvu qu'on choisisse les densités de charges σ_j et de courants $\boldsymbol{h}_j$ de surface de sorte que le champ électromagnétique résultant vérifie les conditions de continuité habituelles à la traversée de l'interface. Notons que σ_j et $\boldsymbol{h}_j$ ne représentent pas en général des charges et courants d'interface réels (puisque par exemple la densité de charges n'est pas la même de part et d'autre de l'interface : $\sigma_1 \neq \sigma_2$). Cependant, dans l'approximation non retardée ($c \to \infty$), σ_1 coïncide avec σ_2 et représente dans cette limite une densité de charges réelle induite à la surface de la particule.

La continuité de la composante tangentielle du champ électrique et de la composante normale de l'induction magnétique ensemble avec la condition de jauge de Lorentz (4.101) conduit à la continuité du potentiel scalaire et du potentiel vecteur à la traversée de l'interface et par conséquent, infiniment proche de la particule, on a

$$G_1\sigma_1 - G_2\sigma_2 = \phi_2^{\text{ext}} - \phi_1^{\text{ext}} \tag{4.110}$$

et

$$G_1\boldsymbol{h}_1 - G_2\boldsymbol{h}_2 = \boldsymbol{A}_2^{\text{ext}} - \boldsymbol{A}_1^{\text{ext}}, \tag{4.111}$$

où

$$\phi_j^{\text{ext}}(\boldsymbol{s}) = \frac{1}{\epsilon_j(\omega)} \int d\boldsymbol{r}'\ G_j(|\boldsymbol{s} - \boldsymbol{r}'|)\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}', \omega) \tag{4.112}$$

et

$$\boldsymbol{A}_j^{\text{ext}}(\boldsymbol{s}) = \frac{\mu_j(\omega)}{c} \int d\boldsymbol{r}'\ G_j(|\boldsymbol{s} - \boldsymbol{r}'|)\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}', \omega) \tag{4.113}$$

sont respectivement le potentiel scalaire et le potentiel vecteur qui seraient créés à la surface de la particule par les densités de charges et de courants extérieurs dans le milieu j s'il était homogène et infini. Afin de simplifier les expressions, nous avons

utilisé la notation matricielle pour écrire les équations (4.110) et (4.111), c'est-à-dire que le produit matriciel $G_1\sigma_1$ représente en fait l'intégrale $\int d\boldsymbol{s}' \;\; G_1(|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|)\sigma_1(\boldsymbol{s}')$.

Dans le cas où l'on considère des milieux non magnétiques ($\mu_j = 1$) (ce qui est le cas des particules que nous avons étudiées expérimentalement), la continuité de la composante tangentielle du champ magnétique et du potentiel vecteur implique la continuité à la fois de la dérivée tangentielle de toutes les composantes du potentiel vecteur et de la dérivée normale de la composante tangentielle du potentiel vecteur à la traversée de la particule [voir Eq. (4.100)]. En utilisant cela dans l'équation (4.101), on obtient que $(\boldsymbol{n}\cdot\nabla)\,\boldsymbol{A} - i\boldsymbol{n}k\epsilon\mu\phi$ est aussi continue à la traversée de la particule. En insérant (4.102) et (4.104) dans cette expression, on trouve

$$H_1\boldsymbol{h}_1 - H_2\boldsymbol{h}_2 - ik\boldsymbol{n}\cdot(G_1\epsilon_1\sigma_1 - G_2\epsilon_2\sigma_2) = \boldsymbol{\alpha}, \tag{4.114}$$

où

$$\boldsymbol{\alpha} = (\boldsymbol{n}\cdot\nabla)\left(\boldsymbol{A}_2^{\text{ext}} - \boldsymbol{A}_1^{\text{ext}}\right) + ik\boldsymbol{n}\left(\epsilon_1\phi_1^{\text{ext}} - \epsilon_2\phi_2^{\text{ext}}\right) \tag{4.115}$$

et H_j est la dérivée normale au sens des distributions de la fonction de Green G_j

$$H_1(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = \lim_{t\to 0^+} \boldsymbol{n}\cdot\nabla G_1\left(|\boldsymbol{s}-t\boldsymbol{n}-\boldsymbol{s}'|\right) \tag{4.116}$$

$$= \boldsymbol{n}\cdot\nabla G_1\left(|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|\right) + 2\pi\delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}') \tag{4.117}$$

et

$$H_2(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = \lim_{t\to 0^+} \boldsymbol{n}\cdot\nabla G_2\left(|\boldsymbol{s}+t\boldsymbol{n}-\boldsymbol{s}'|\right) \tag{4.118}$$

$$= \boldsymbol{n}\cdot\nabla G_2\left(|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|\right) - 2\pi\delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'), \tag{4.119}$$

où

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla G_j\left(|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|\right) = \frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^3}\left(ik_j|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|-1\right)e^{ik_j|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|},\;\; \boldsymbol{s}\neq\boldsymbol{s}'. \tag{4.120}$$

La continuité de la composante normale du déplacement électrique $\epsilon\, \boldsymbol{n} \cdot (ik\boldsymbol{A} - \nabla\phi)$ à la traversée de la particule conduit de plus à

$$H_1\epsilon_1\sigma_1 - H_2\epsilon_2\sigma_2 - ik\boldsymbol{n}\left(G_1\epsilon_1\boldsymbol{h}_1 - G_2\epsilon_2\boldsymbol{h}_2\right) = D^{\text{ext}}, \tag{4.121}$$

avec

$$D^{\text{ext}} = \boldsymbol{n} \cdot \left[\epsilon_1\left(ik\boldsymbol{A}_1^{\text{ext}} - \nabla\phi_1^{\text{ext}}\right) - \epsilon_2\left(ik\boldsymbol{A}_2^{\text{ext}} - \nabla\phi_2^{\text{ext}}\right)\right]. \tag{4.122}$$

La résolution numérique des équations (4.110), (4.111), (4.114) et (4.121) permet de calculer les charges et les courants additionnels σ_j et $\boldsymbol{h}_j$ et d'en déduire, en utilisant (4.106) et (4.107), le potentiel scalaire et le potentiel vecteur partout dans l'espace. D'autres grandeurs d'intérêt comme le signal EELS peuvent aussi être dérivées à partir de ces charges et courants calculés. La procédure de discrétisation utilisée par nos collaborateurs F. J. García de Abajo et V. Myroshnychenko pour résoudre ces équations ainsi que l'expression de l'EELS en fonction des grandeurs calculées sont détaillées dans l'annexe B de ce manuscrit et rapportée dans [31]. Pour terminer ce chapitre, rappelons que nous n'avons pas eu à utiliser de conditions aux limites pour déterminer l'équation intégrale sur le potentiel dans la formulation directe du BEM (voir la section 4.5.3) ni pour déterminer l'équation intégrale sur la densité de charges et de courants induits à la surface de la particule dans la formulation indirecte du BEM (voir la section 4.6 pour le cas non retardé et la section 4.7 pour le cas retardé). Il a cependant fallu utiliser les conditions de continuité du champ électromagnétique à la traversée de la particule. La méthode BEM se révèle ainsi tout à fait adaptée dans le contexte des expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons pour lesquelles les conditions aux limites ne sont pas connues.

Chapitre 5

Le microscope électronique en transmission à balayage (STEM)

> On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison.
>
> Henri Poincaré

L'étude expérimentale des split-ring resonators (SRRs) (voir la partie 10) a été réalisée par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans le contexte d'un microscope électronique en transmission à balayage (STEM-VG HB 501) en incidence normale opérant à 100 keV et équipé d'un spectromètre de perte d'énergie et d'une caméra CCD (100×1340 pixels) "fait maison". Nous décrivons ici le STEM que nous avons utilisé ainsi que ses différents modes de fonctionnement.

5.1 Principe de base d'un microscope électronique en transmission à balayage : imagerie et spectroscopie

Un faisceau d'électrons rapides ($v_{e^-} \approx c/2$ pour des électrons de 100 keV) est émis par un canon à effet de champ froid permettant d'atteindre une très forte brillance de $10^9 \mathrm{cm}^{-2} \cdot \mathrm{sr}^{-1}$ et une résolution en énergie naturelle de la sonde de 0.3 eV. Le faisceau d'électrons est focalisé en une sonde de 1 nm et de demi-angle au sommet entre 7.5 et 15 mrad à la surface de l'échantillon grâce à deux condenseurs et une

lentille objectif (voir Fig. 5.1). Le faisceau est balayé à la surface de l'échantillon grâce à deux bobines magnétiques placées dans la lentille objectif. En traversant l'échantillon, certains électrons sont diffusés sans perdre d'énergie et correspondent aux diffusions élastiques dans le matériau et d'autres sont diffusés en transférant une partie de leur énergie cinétique à l'échantillon et correspondent aux diffusions inélastiques. Plusieurs détecteurs disposés après l'échantillon permettent de détecter les électrons qui ont été diffusés élastiquement ou inélastiquement à différents angles. Les électrons correspondant aux diffusions élastiques à grand angle (entre 25 et 200 mrad) sont collectés par un scintillateur et un photomultiplicateur ce qui permet de former une image agrandie de l'échantillon appelée *image HAADF* ("High Angle Annular Dark Field image" traduit en français par "image de fond noir annulaire"). Les électrons diffusés inélastiquement sont analysés par un spectromètre magnétique permettant de séparer les électrons selon l'énergie qu'ils ont perdue. Cette séparation en énergie est à la base de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons ("electron energy loss spectroscopy" (EELS) en anglais). Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons seulement à ces deux types de signaux. Notons cependant que les électrons diffusés élastiquement aux petits angles et correspondant à des phénomènes de diffraction peuvent être exploités pour étudier les propriétés cristallines d'un échantillon. Des radiations secondaires peuvent aussi être émises après interaction des électrons incidents avec l'échantillon : il s'agit des électrons Auger, des rayons X, des électrons secondaires et de lumière émise par cathodoluminescence [85].

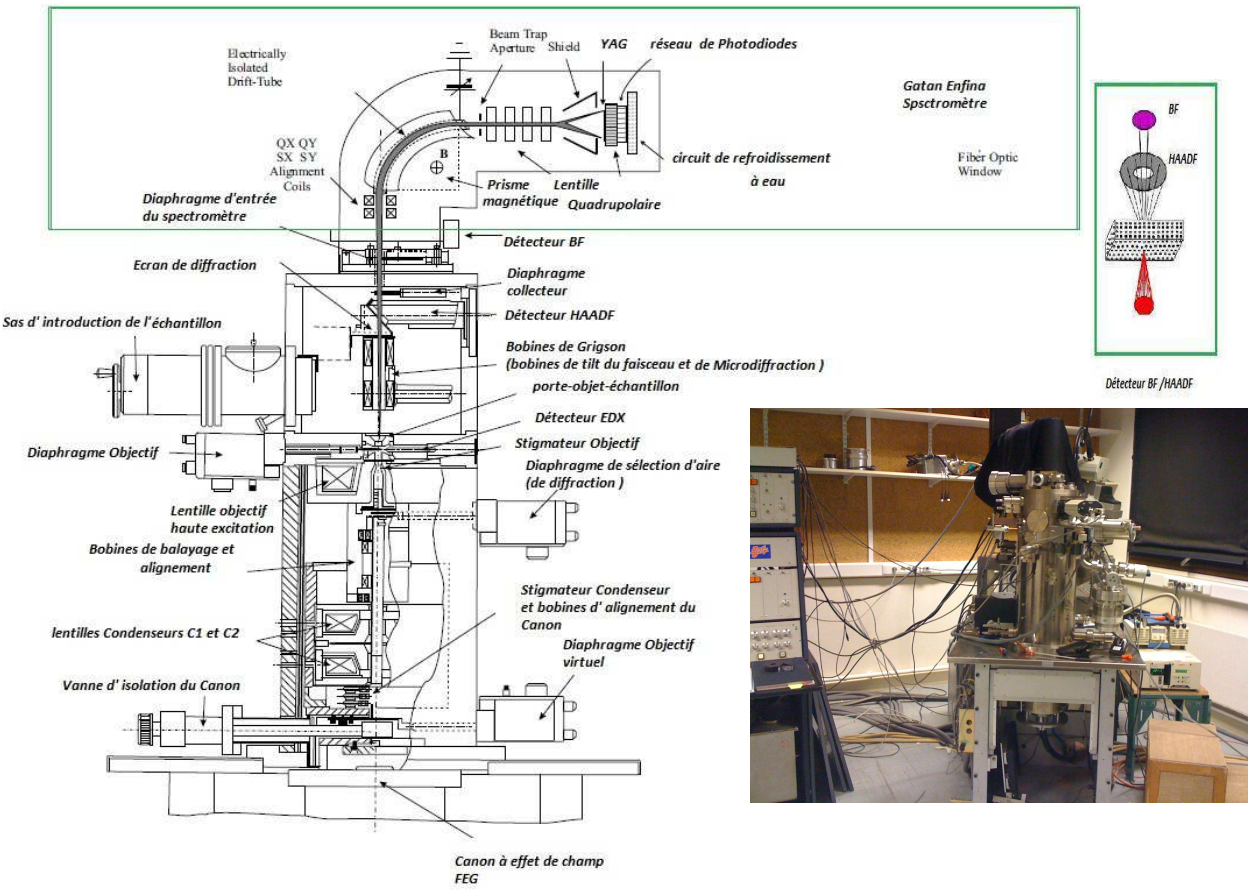


FIGURE 5.1 – *Les différentes parties du microscope électronique en transmission à balayage que nous avons utilisé (STEM-VG HB 501). La pointe qui émet les électrons est en bas et le spectromètre en haut.*

5.1.1 Les différentes images que l'on peut réaliser avec un STEM

Images "Bright Field" (BF). Une image BF ("bright field" traduit en français par "fond clair") est formée en collectant les électrons qui ont été diffusés élastiquement à petit angle (<15 mrad) correspondant à des processus de diffusion cohérents par les noyaux atomiques de l'échantillon. Les valeurs des demi-angles de collection sont fixées en fait par l'utilisation d'un diaphragme de collection. Le plus petit diaphragme disponible doit être utilisé pour obtenir un meilleur contraste de phase. En imagerie BF, l'échantillon apparaît sombre sur fond clair [voir Fig. 5.2 (a)]. Puisque ces images n'ont pas été exploitées pendant ma thèse, nous n'en reparlerons plus.

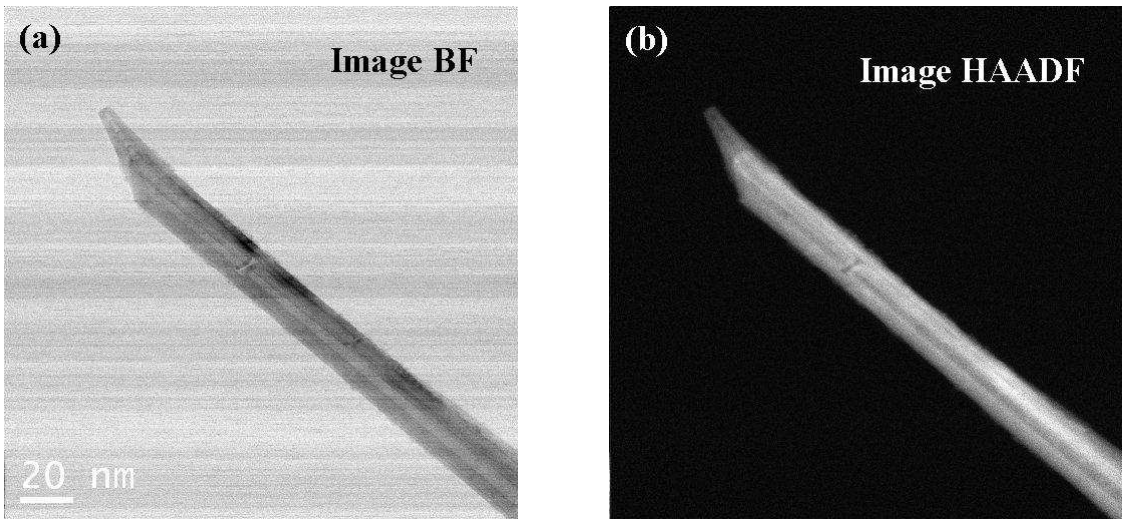


FIGURE 5.2 – *(a) Image BF d'un nanotube de carbone d'environ 20 nm de diamètre réalisée avec notre STEM VG. (b) Image HAADF du même nanotube de carbone. Images réalisées par A. Zobelli (groupe STEM).*

Images "High Angle Annular Dark Field" (HAADF). Une image HAADF ("high angle annular dark field" traduit en français par "fond noir annulaire") est formée en collectant les électrons qui ont été diffusés élastiquement à grand angle (entre 25 et 200 mrad) correspondant à des processus de diffusion incohérents. La résolution spatiale de ces images est d'environ 1 nm et est limitée par la taille de la sonde, elle-même limitée par les aberrations sphériques de la lentille objectif. Le détecteur HAADF forme un anneau autour du détecteur BF (voir Fig. 5.1) ce qui permet de détecter seulement les électrons diffusés élastiquement à grand angle et de laisser passer au centre les autres électrons vers le spectromètre et le détecteur BF. Sur ces images dites "à contraste de Z" (Z faisant référence au numéro atomique des atomes de l'échantillon), l'échantillon apparaît clair sur fond sombre révélant ainsi sa morphologie [voir Fig. 5.2 (b)].

L'intensité détectée par le détecteur HAADF notée I_{HAADF} dépend de la composition et de l'épaisseur du volume analysé : $I_{HAADF} = kI_0NtZ^{4/3}$ (k : constante qui dépend de la vitesse des électrons incidents, I_0 : intensité du faisceau incident, N : nombre d'atomes par unité de volume du volume analysé donné par l'épaisseur locale de l'échantillon et la taille de la sonde, t : épaisseur de l'échantillon et Z : numéro atomique des atomes constituant l'échantillon). Ces images permettent donc d'obtenir à la fois une image chimique de l'échantillon dans le cas d'éléments

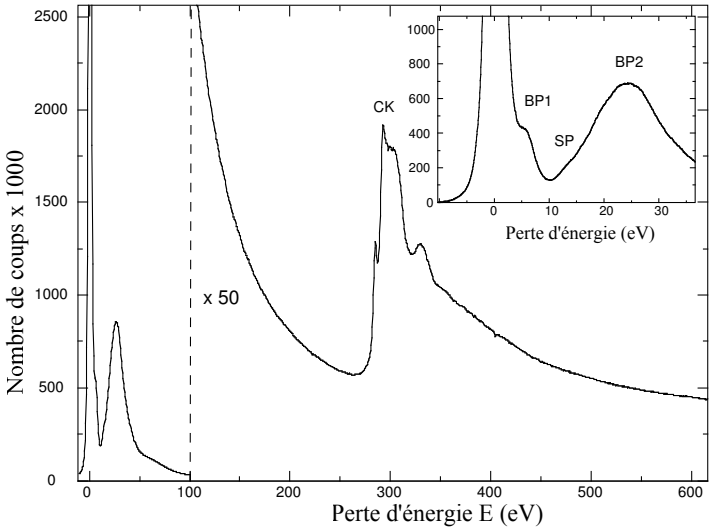


FIGURE 5.3 – *Spectre EELS acquis en un point d'un nanotube de carbone multifeuillets. Insert : agrandissement du spectre EELS dans la région proche du pic de perte nulle jusqu'à 30 eV (qui est aussi la région d'intérêt des expériences EELS que nous avons menées sur des SRRs et qui seront détaillées dans le chapitre 11).*

lourds et de visualiser précisément la topographie de l'échantillon dans le cas d'un échantillon homogène. C'est ce type d'images que nous avons utilisé pour visualiser les SRRs.

5.1.2 Spectroscopie de perte d'énergie des électrons dans un STEM

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) permet d'étudier les différents types d'excitation des électrons dans un solide. [1] Ces excitations peuvent être des excitations collectives ou individuelles des électrons de valence ou de cœur du solide et sont produites par le passage d'un électron rapide qui transfert une partie de son énergie cinétique aux électrons du solide. La quantité d'énergie perdue est caractéristique du type d'excitation. Un exemple de spectre EELS "pédagogique" acquis en un point particulier d'un nanotube de carbone multifeuillets est montré en figure 5.3. Comme les excitations électroniques associées aux différents pics de ce spectre sont très semblables à celles que l'on rencontre avec d'autres échantillons, nous allons maintenant préciser l'origine physique de ces pics, ce qui nous permet-

1. L'échantillon doit bien sûr être suffisamment fin pour laisser passer les électrons du faisceau incident : typiquement t<100 nm.

tra de dégager quelques généralités qui apparaissent dans n'importe quelle analyse EELS. Nous observons dans ce spectre un pic étroit en $E = 0$ appelé "*zero-loss peak*", "*pic élastique*" ou "*pic de perte nulle*" et qui correspond aux électrons diffusés élastiquement en traversant l'échantillon. La contribution de ce pic peut devenir relativement importante pour les échantillons dont l'épaisseur est plus petite que 50 nm. La présence de ce pic peut aussi rendre difficile la détection d'autres pics plus petits qui pourraient être présents autour de $E = 0$ et des techniques particulières (déconvolution...) peuvent être employées pour les faire ressortir. Les autres pics qui apparaissent dans ce spectre $E \neq 0$, d'amplitude plus petite, correspondent aux électrons diffusés inélastiquement et sont associés à des excitations particulières des électrons dans l'échantillon, ce qui les rend particulièrement intéressants pour étudier les propriétés optiques et électroniques du solide. Ces pics peuvent être classés en deux familles. La première famille regroupe les pics situés aux basses énergies (région du spectre où $E < 100$ eV aussi appelée "*région low loss*") qui sont associés aux excitations collectives des électrons de valence à l'intérieur du solide. Ces excitations sont appelées "*plasmons de volume*" ou "*plasmons de bulk*" (BP) et ne dépendent que de la composition du matériau. Cette famille regroupe aussi les pics associés aux excitations collectives des électrons de valence à la surface du matériau. Ces excitations sont appelées *plasmons de surface* (SP) et dépendent du matériau, de sa forme et de son environnement. Ces pics, dont nous reparlerons plus loin, sont exploités pour étudier les propriétés optiques d'un solide. La seconde famille regroupe les pics situés aux hautes énergies (région du spectre où $E > 100$ eV aussi appelée "*région core loss*") qui sont associés aux excitations individuelles des électrons de cœur vers les états inoccupés du solide (états de Bloch). La position en énergie de ces pics est caractéristique des éléments présents dans le matériau et leur intensité dépend de la concentration relative de ces éléments. Ces pics peuvent être exploités pour réaliser une carte chimique des échantillons étudiés [9].

5.2 Excitations des électrons à l'intérieur d'un solide accessibles en EELS

Nous allons donner ici, à titre indicatif, l'expression de la section efficace de diffusion inélastique correspondant aux excitations des électrons à l'intérieur d'un solide.

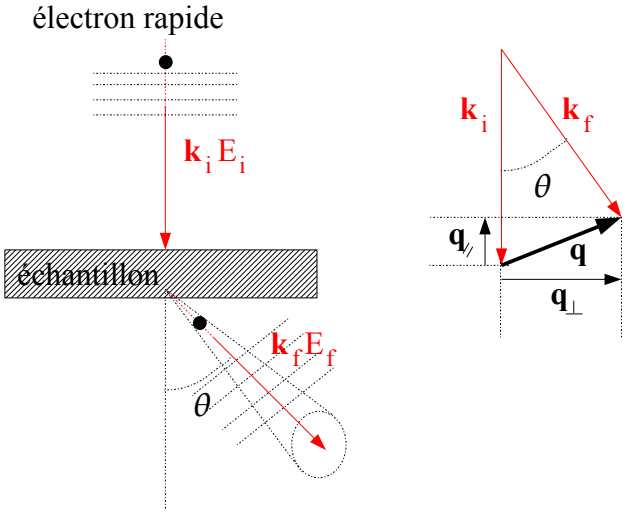


FIGURE 5.4 – *Géométrie de la diffusion d'un électron par un échantillon dans une expérience EELS.*

Une expérience EELS peut être considérée comme un processus de diffusion où un électron rapide du faisceau incident transfert une partie de son énergie cinétique dE et un moment $d\boldsymbol{q}$ (moment ou impulsion transférée) aux électrons du solide via l'interaction électromagnétique de Coulomb [2]. Soient E_i et E_f l'énergie cinétique des électrons avant et après la diffusion respectivement et soient $\boldsymbol{k}_i$ et $\boldsymbol{k}_f$ les vecteurs d'onde correspondants (voir Fig. 5.4) [3]. Dans le cas d'un matériau isotrope, on peut montrer que la section efficace différentielle de diffusion inélastique s'exprime en fonction de la permittivité diélectrique du matériau [85]

$$\frac{\partial^2\sigma(E,\theta,\Omega)}{\partial E\partial\Omega} \propto \Im\left[-1/\epsilon(q,E)\right]\left(\frac{1}{\theta^2+\theta_E^2}\right), \tag{5.1}$$

où θ est le demi-angle d'ouverture correspondant à l'angle solide $d\Omega$ tel que $d\Omega = 2\pi\sin\theta d\theta$, la quantité $\epsilon(\boldsymbol{q},E)$ qui dépend dans le cas général à la fois du moment transféré et de l'énergie est la permittivité diélectrique du matériau (ou "fonction diélectrique") et contient toute l'information sur les propriétés optiques et électro-

2. Nous ne tiendrons pas compte dans les calculs de l'effet Boerstch qui correspond à un élargissement de la distribution en énergie des électrons dû à la répulsion coulombienne entre ces électrons.

3. Les électrons sont ici décrits par des ondes planes et nous préférons par conséquent parler de vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$ plutôt que de quantité de mouvement $\boldsymbol{p}$, ces deux grandeurs étant reliées par la relation $\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$.

niques du matériau (voir le chapitre 1), la quantité $\Im\left[-1/\epsilon(\boldsymbol{q}, E)\right]$ est appelée "*fonction perte d'énergie*" et a déjà été introduite dans la section 3.1 consacrée au calcul de la perte d'énergie d'un électron se propageant dans un milieu infini. Pour des électrons très énergétiques comme ceux utilisés en EELS, le moment transféré est toujours très petit comparé au vecteur d'onde incident. Dans l'approximation des petits angles, $\theta_E = E/\gamma v^2$ (où $\gamma = 1/\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ est le facteur de contraction de Lorentz relativiste et qui vaut environ 1.15 pour des électrons typiques de 100 keV) est relié à la composante du moment transféré dans la direction du faisceau incident : $q_{\|} = k_i \theta_E$ où k_i est le vecteur d'onde de l'électron incident. Le moment transféré est alors donné par $q^2 = k_i^2(\theta^2 + \theta_E^2)$. L'intégration sur θ de (5.1) donne le signal inélastique détecté dans le microscope. L'angle solide d'acceptance correspondant dépend de la taille de l'ouverture à l'entrée du spectromètre et de la distance entre cette ouverture et l'échantillon. Dans un microscope standard, l'angle d'acceptance est entre 0.5 et 30 mrad ce qui correspond à des moments transférés entre 0.1 et 2 rad/Å dans la région low loss et qui sont principalement perpendiculaires à la direction du faisceau incident ($\theta_E \ll \theta$).

Approximation locale dans le contexte de l'EELS. L'approximation locale a déjà été discutée dans la section 1.3.5 dans un contexte très général. Nous reprenons ici cette discussion mais dans le contexte particulier des expériences EELS que nous avons menées. L'approximation locale consiste à négliger la dépendance en $\boldsymbol{q}$ de la permittivité diélectrique du matériau et considérer que sa valeur $\forall \boldsymbol{q}$ est égale à sa valeur en $\boldsymbol{q} = \boldsymbol{0}$: $\epsilon(\boldsymbol{q}, \omega) = \epsilon(\boldsymbol{q} = \boldsymbol{0}, \omega) = \epsilon(\omega)$. Cette approximation est valable lorsque la dispersion des plasmons et des transitions interbandes/intrabandes n'est pas sensible à l'échelle de la dispersion des modes lumineux (voir la section 1.3.5). Il faut donc comparer la pente de la droite de lumière ($c \approx 3.10^8$ m/s) avec la pente caractérisant ces effets de dispersion, qui est donnée pour un métal par la vitesse de Fermi ($v_f \approx 10^6$ m/s). A l'échelle des phénomènes lumineux, cette dispersion est donc totalement négligeable de deux ordres de grandeur. Dans le contexte d'une expérience EELS, il est plus facile de comparer les moments transférés dans le milieu [4] : lorsque le moment transféré est tel que l'on peut négliger la dispersion

4. Dans le système S.I. la vitesse de Fermi v_f, la quantité de mouvement de Fermi p_f et le vecteur d'onde de Fermi q_f sont reliés par la relation $p_f = \hbar q_f = m_e v_f$ où m_e est la masse d'un électron. Le "moment transféré" est défini ici comme une variation du vecteur d'onde de l'onde (plane) associée à l'électron du milieu. Dans le système d'unité atomique où $\hbar = 1$, il n'est pas aisé

des modes, c'est-à-dire lorsque le moment transféré est très inférieur au moment de Fermi ($q \ll q_f$ où $q_f \approx 1\,\text{Å}^{-1}$), on pourra utiliser l'approximation locale. La figure 2.1 illustre clairement que le mode plasmon de volume ne disperse pas dans cette gamme de moment. Une telle description oublie l'origine quantique des phénomènes mis en jeu pour se concentrer sur les modes électromagnétiques qui se propagent dans le milieu caractérisé par une permittivité diélectrique locale. Dans l'espace réel, cela revient à écrire que la réponse du système en un point du milieu ne dépend que du champ appliqué en ce point (voir la section 1.3.5). Dans une expérience de spectroscopie de perte d'énergie des électrons, les moments transférés sont entre 0.1 et $2\,\text{Å}^{-1}$ dans la région low loss (c'est la région que nous avons considérée dans nos expériences) et sont donc très inférieurs au moment de Fermi de sorte que l'approximation locale pourra être utilisée.

Modèle du continuum diélectrique classique. A partir de maintenant et sans autres précisions, on utilise le système d'unité atomique dans lequel $\hbar = 1$, c'est-à-dire que nous ne ferons plus de différence entre l'énergie E et la fréquence angulaire ω qui sont reliées dans le système S.I. par la relation $E = \hbar\omega$ où $\hbar$ est la constante de Planck. Dans le cadre du continuum diélectrique classique, la fonction de réponse de la nanoparticule étudiée (polarisabilité...) s'exprime en fonction de la permittivité diélectrique macroscopique du matériau constituant la particule. Nous supposerons donc que la valeur locale de la permittivité est celle du matériau massif correspondant. Cette approximation reste valide pour des agrégats contenant au moins une centaine d'atomes [86] ce qui est largement le cas pour les échantillons que nous avons étudiés (échantillons en argent, de longueur 300 nm et d'épaisseur 20 nm) [5].

5.2.1 Région low loss

La région low loss ($\omega < 100\,\text{eV}$) correspond aux excitations collectives (plasmons de volume, plasmons de surface) ou individuelles (transitions interbandes des bandes

de faire la différence entre toutes ces quantités qui possèdent alors la même unité.

5. Nous ne nous intéresserons pas ici aux effets quantiques dus par exemple à la présence de la surface des nanoparticules étudiées. En particulier, nous ne parlerons pas et nous ne prendrons pas en compte dans les calculs de l'effet de "spill-out" qui correspond, quand il n'est pas négligeable, à un débordement de la fonction d'onde électronique en dehors la nanoparticule et donc à une diminution effective de la densité électronique, c'est-à-dire encore à un déplacement vers les basses fréquences de la fréquence plasma ω_p du matériau constituant la nanoparticule [87].

de valence vers les bandes de conduction du solide) des électrons de valence du solide. Dans cette gamme d'énergie, la permittivité diélectrique du matériau s'écrit sous la forme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire (associée aux phénomènes de dissipation dans le milieu) : $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. Les excitations associées aux plasmons de volume correspondent aux zeros par valeurs négatives de ϵ_1 coïncidant avec une faible valeur de ϵ_2, tandis que les transitions interbandes sont associées aux maxima de ϵ_2. Dans cette région, des excitations associées aux plasmons de surface peuvent aussi être créées à la surface du solide lorsque celui-ci a une taille finie (comme c'est le cas des nanoparticules) (voir la section 2.3). Les relations de Kramers-Kronig [38] permettent de déterminer la partie réelle de $\epsilon(\omega)$ à partir de la connaissance de la fonction perte d'énergie $\Im\left[-\frac{1}{\epsilon(\omega)}\right]$ qui peut être déterminée en exploitant les spectres EELS sur une gamme d'énergie suffisante. Cette région est donc particulièrement adaptée pour étudier les excitations collectives des électrons dans les solides et a été exploitée pendant ma thèse pour étudier les plasmons de surface créés à la surface de nanoparticules d'argent (split-ring resonators).

5.2.2 Région core loss

La région core loss ($\omega > 100\,\text{eV}$) correspond aux excitations individuelles des électrons de cœur vers les états inoccupés du solide. Dans cette gamme d'énergie, la fonction perte d'énergie se réduit à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique du matériau : $\Im\left[-\frac{1}{\epsilon(\omega)}\right] = \dfrac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)} \approx \epsilon_2(\omega)$ puisqu'à ces énergies $\epsilon_1(\omega) \to 1$ et $\epsilon_2(\omega) \to 0$. L'expression précédente montre que la région core loss ne décrit qu'un processus d'absorption. Cette région est exploitée, par exemple pour déterminer la carte chimique d'un échantillon (identification d'un atome, abondance...) et les structures fines qui apparaissent dans les spectres EELS renseignent sur la structure électronique locale (nature des liaisons chimiques, coordination, état de valence...). Cette région n'a pas été exploitée pendant ma thèse.

Deuxième partie

Métamatériaux et applications

Chapitre 6

Généralités sur les métamatériaux

Les sacs à main des femmes étaient sans doute les seuls objets qui avaient résisté, au cours des âges, aux perfectionnements mécaniques.

Les cavernes d'acier
Isaac Asimov

6.1 Introduction

D'une façon générale, les *métamatériaux* sont des structures artificielles dont les propriétés sont très différentes de celles que l'on peut trouver dans les matériaux naturels ou conventionnels. Par exemple, une grande réponse magnétique, en général, et une perméabilité négative aux fréquences optiques, en particulier, n'apparaît pas dans les matériaux naturels. Le milieu constituant le métamatériau est dit *effectif* lorsque la taille moyenne p de ses constituants est plus petite que la longueur d'onde λ_0 du rayonnement qui éclaire ce milieu (typiquement lorsque $p < \lambda_0/4$). Dans ces conditions, le métamatériau se comporte comme s'il était homogène et uniforme et la propagation d'une onde électromagnétique dans celui-ci ne sera pas affectée par les "petits" détails du réseau et pourra être décrite par des paramètres constitutifs moyens appelés *paramètres effectifs*. Par analogie avec les atomes réels qui composent la matière "naturelle", nous parlerons d'atomes photoniques pour désigner les constituants "élémentaires" de ces métamatériaux [59]. Les paramètres constitutifs que nous allons considérer ici sont la permittivité diélectrique ϵ et la perméabilité magnétique μ reliés, par définition, au carré de l'indice de réfraction du milieu constituant le métamatériau

$$n^2 = \epsilon\mu, \tag{6.1}$$

c'est-à-dire

$$n = \pm\sqrt{\epsilon\mu}. \tag{6.2}$$

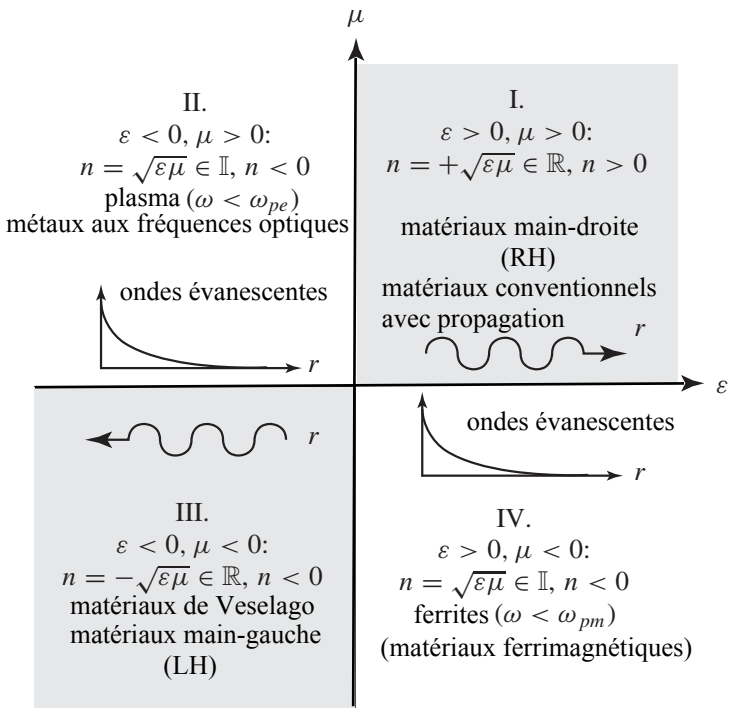


FIGURE 6.1 – *Diagramme représentant les différentes régions possibles pour ϵ et μ. Dans chaque quadrant, on montre aussi l'allure du champ électromagnétique dans le milieu. L'énergie de l'onde se propage dans le même sens que la phase dans les milieux conventionnels (région I.) tandis qu'elle se propage dans une direction opposée à la phase de l'onde dans les milieux LH (région III.). Aucune propagation n'est possible (onde évanescente) dans les matériaux des régions II. et IV.*

Les quatre façons de choisir le signe du couple (ϵ, μ) : $(+,+)$, $(+,-)$, $(-,+)$ ou $(-,-)$ sont résumées dans le diagramme de la figure 6.1 et correspondent à des propriétés électromagnétiques du matériau différentes. Les quadrants I., II. et IV. du diagramme sont bien connus puisqu'ils correspondent aux matériaux conventionnels :

- lorsque $\epsilon > 0$ et $\mu > 0$ (région I.), $n = +\sqrt{\epsilon\mu} \in \mathbb{R}, n > 0$ (cas des diélectriques) : une onde électromagnétique pourra se propager librement dans le matériau. La vitesse de phase (ou le vecteur d'onde) et la vitesse de groupe (ou le vecteur de Poynting $\boldsymbol{\Pi}$ qui donne la direction de propagation de l'énergie) de l'onde ont

la même direction et les vecteurs $\boldsymbol{k}$ (vecteur d'onde), $\boldsymbol{E}$ (champ électrique) et $\boldsymbol{H}$ (champ magnétique) forment un trièdre direct [voir Fig. 6.3 (a)], c'est-à-dire que $\boldsymbol{k}$ est donné par la règle bien connue dite de la "main droite" et pour cette raison nous appellerons ces matériaux conventionnels *matériaux main-droite* ou RH (pour right-handed) ;

- lorsque $\epsilon < 0$ et $\mu > 0$ (région II.), $n = -i\sqrt{|\epsilon|\mu} \in \mathbb{I}$ (cas des métaux aux fréquences optiques lorsque $\omega < \omega_{pe}$, où ω_{pe} est la pulsation plasma électrique ou plus généralement des plasmas) : une onde électromagnétique envoyée sur le matériau ne pourra pas s'y propager mais sera réfléchie par celui-ci et donnera naissance à une onde évanescente qui restera confinée sur quelques longueurs d'onde de part et d'autre de la surface du matériau ;

- lorsque $\epsilon > 0$ et $\mu < 0$ (région IV.), $n = -i\sqrt{\epsilon|\mu|} \in \mathbb{I}$ (cas des matériaux ferrimagnétiques lorsque $\omega < \omega_{pm}$, où ω_{pm} est la pulsation plasma magnétique) : une onde électromagnétique envoyée sur le matériau donnera naissance à une onde évanescente confinée à la surface de celui-ci ;

- lorsque $\epsilon < 0$ et $\mu < 0$ (région III.), $n = -\sqrt{|\epsilon||\mu|} \in \mathbb{R}, n < 0$ ce qui correspond à une situation totalement nouvelle puisqu'elle n'est pas rencontrée dans les matériaux conventionnels. Ces matériaux ont cependant été prédits théoriquement par Victor Veselago en 1967 [15]. Dans son papier, Veselago montre que la vitesse de phase (ou le vecteur d'onde) et la vitesse de groupe (ou le vecteur de Poynting) d'une onde électromagnétique qui se propagerait dans ces matériaux auraient une direction opposée et le trièdre formé par les vecteurs $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$ serait indirect [voir plus loin Fig. 6.3 (b)] et $\boldsymbol{k}$ serait alors donné par la "règle de la main gauche", analogue à la règle de la main droite mais en utilisant la main gauche et pour cette raison nous appellerons ces matériaux non conventionnels *matériaux main-gauche* ou LH (pour left-handed).

Les matériaux "main-gauche" font clairement partie de la famille des métamatériaux puisqu'ils possèdent une propriété qu'on ne trouve pas dans les matériaux naturels ($\epsilon < 0$ et $\mu < 0$ simultanément) et ont pu être fabriqués par l'homme plus de trente ans après la publication de Veselago afin d'être étudiés et utilisés (voir le chapitre 8).

6.2 Propriétés des métamatériaux à indice de réfraction négatif

En 1967, Victor Veselago prédit théoriquement l'existence des matériaux ayant simultanément une permittivité et une perméabilité négatives [15]. Le terme "main-gauche" (LH) qu'il utilisa pour désigner ces structures artificielles permettait d'exprimer le fait que le trièdre formé par les vecteurs $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$ tourne dans le "mauvais sens" par rapport à celui des matériaux conventionnels (voir Fig. 6.3) [1]. Veselago relève de plus d'autres effets inhabituels liés à ces métamatériaux et que nous détaillerons dans le chapitre 7 :

- la loi de Snell-Descartes pour la réfraction est inversée (voir la section 7.1) ;
- l'effet Doppler est inversé (voir la section 7.3) ;
- l'effet Čerenkov est inversé (voir la section 7.4) ;
- Les relations de continuité pour les composantes normales du champ électrique et du champ magnétique à l'interface entre un milieu conventionnel RH et un milieu LH sont inversées ;
- l'effet Goos-Hänchen est inversé [89]...

A la fin des années 90, John Pendry proposa une réalisation de ces métamatériaux à l'aide d'une structure périodique métallique formée d'anneaux concentriques fendus, appelés *split-ring resonators* (SRRs) et de fils métalliques [16, 17, 18]. J. Pendry avait montré, en effet, qu'un arrangement périodique de fils métalliques parallèles de dimensions bien choisies possède une permittivité négative ($\epsilon < 0$ et $\mu > 0$) aux fréquences micro-ondes [16, 17] et qu'un réseau périodique de SRRs possède une perméabilité négative ($\epsilon > 0$ et $\mu < 0$) autour d'une certaine fréquence de résonance [18] (que l'on peut ajuster pour lui donner une valeur dans le domaine des micro-ondes). En réunissant ces deux réseaux et en s'arrangeant pour annuler l'effet des interactions entre les deux réseaux, on obtient un matériau composite ayant

1. Ce terme employé initialement par Veselago pourrait être confondu avec celui utilisé pour désigner les matériaux chiraux et pour cette raison d'autres appellations rapportées dans [88] plus ou moins évocatrices peuvent aussi être utilisées : *métamatériaux à indice de réfraction négatif (NRI)*, *métamatériaux doublement négatifs* (DNG), *métamatériaux à onde rétro-propagative* (BW) ou *métamatériaux à vitesse de phase négative* (NPV)...

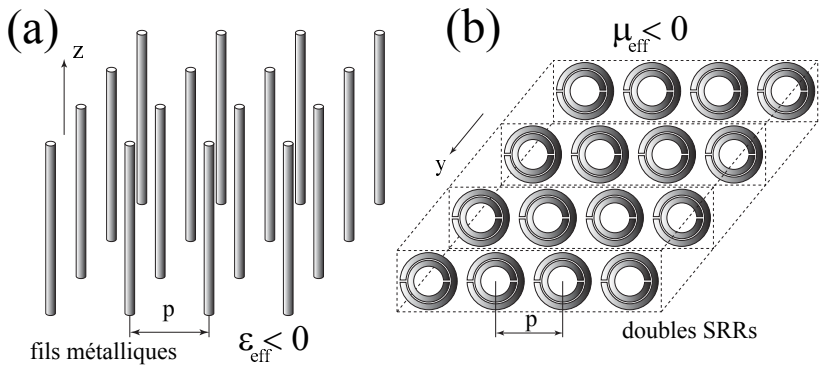


FIGURE 6.2 – *Matériau à indice de réfraction négatif proposé par J. Pendry. (a) Un réseau de fils métalliques permet d'obtenir une permittivité électrique effective négative. (b) Un réseau de SRRs permet d'obtenir une perméabilité magnétique effective négative. Adaptée de [88].*

simultanément une permittivité et une perméabilité négative autour de la fréquence de résonance du SRR dans le domaine des micro-ondes (voir Fig. 6.2). Le pas du réseau (distance entre deux fils ou entre deux SRRs) doit être petit par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente ($p << \lambda_0$) afin que ce métamatériau puisse se comporter comme un matériau homogène et isotrope et ainsi être décrit par des paramètres effectifs.

Le réseau de fils métalliques utilisé pour obtenir une permittivité électrique négative est montré en figure 6.2 (a). Si le champ électrique incident $\boldsymbol{E}_{\text{inc}}$ est polarisé dans la même direction que les fils, il créera un courant le long de ces fils et ce qui induira un moment dipolaire électrique. Si le champ électrique est exactement perpendiculaire à la direction des fils, aucun moment dipolaire ne pourra être créé et si le champ électrique fait un certain angle α par rapport à cette direction, un moment dipolaire pourra être créé mais dont l'amplitude sera d'autant plus faible que α est grand. Il est remarquable de constater que l'expression de la permittivité électrique effective de ce réseau de fils en fonction de la pulsation de l'onde incidente a exactement la même forme que celle qui donne la permittivité d'un gaz d'électrons [voir Eq. (2.4)] [16, 17]

$$\epsilon_{\text{eff}}(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \tag{6.3}$$

$$= 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i\frac{\Gamma\omega_{pe}^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}, \tag{6.4}$$

où $\omega_{pe} = \sqrt{2\pi c^2/[p^2 \ln(p/a)]}$ (c : vitesse de la lumière dans le vide, a : rayon des fils) est la pulsation plasma électrique que l'on peut ajuster pour que sa valeur atteigne le domaine des hautes fréquences (domaine GHz-THz) en modifiant les dimensions des fils et $\Gamma = (p\omega_{pe}/a)^2/\pi\sigma$ (σ : conductivité du métal) rend compte des phénomènes de dissipation dans le métal.

L'expression précédente montre que lorsque $\omega < \sqrt{\omega_{pe}^2 - \Gamma^2}$, la partie réelle de la permittivité devient négative. Pour ce réseau, la perméabilité est simplement celle du vide : $\mu = \mu_0 = 1$ puisqu'aucun matériau magnétique n'est présent ou qu'aucun moment magnétique ne peut être créé artificiellement.

Le réseau de SRRs (chacun des SRRs est constitué d'un matériau non magnétique) utilisé pour obtenir une perméabilité négative est montré en figure 6.2 (b) où deux SSRs emboîtés l'un dans l'autre ont été utilisés ("double SRRs"). Si le champ magnétique incident $\boldsymbol{H}_{\text{inc}}$ est polarisé perpendiculairement au plan d'un SRR, il créera une boucle de courant dans le SRR ce qui induira un moment dipolaire magnétique artificiel qui peut devenir très important à une certaine fréquence (fréquence de résonance du SRR) [2]. On peut montrer que la perméabilité effective de ce réseau de SRRs s'écrit [18]

$$\mu_{\text{eff}}(\omega) = 1 - \frac{F\omega^2}{\omega^2 - \omega_{0m}^2 + i\Gamma} \tag{6.5}$$

$$= 1 - \frac{F\omega^2(\omega^2 - \omega_{0m}^2)}{(\omega^2 - \omega_{0m}^2)^2 + \omega^2\Gamma^2} + i\frac{F\omega^2\Gamma}{(\omega^2 - \omega_{0m}^2)^2 + \omega^2\Gamma^2}, \tag{6.6}$$

où $F = \pi(a/p)^2$ (a : rayon interne du plus SRR), $\omega_{0m} = c\sqrt{\frac{3p}{\pi \ln(2wa^3/\delta)}}$ (w : largeur de l'anneau, δ : distance entre les deux SRRs emboîtés) est une pulsation de résonance "magnétique" que l'on peut ajuster pour lui donner une valeur dans le domaine des très hautes fréquences (fréquences optiques...) en modifiant les dimensions des SRRs et $\Gamma = 2pR'/a$ (R' : résistance du métal par unité de longueur) rend compte des phénomènes de dissipation dans le métal. Notons que ce réseau de SRRs donne une réponse magnétique artificielle alors qu'aucun matériau magnétique n'est présent.

2. Comme nous le verrons plus loin, aucun phénomène de résonance n'est possible si la boucle des SRRs est fermée.

Dans le cas d'un matériau où l'on néglige la dissipation ($\Gamma \approx 0$), l'expression (6.6) montre que la perméabilité devient négative dans une certaine gamme de fréquence imposée par les dimensions des SRRs

$$\mu_{\text{eff}} < 0, \text{ pour } \omega_{0m} < \omega < \frac{\omega_{0m}}{\sqrt{1-F}} \equiv \omega_{pm}, \tag{6.7}$$

où ω_{pm} est appelée *pulsation plasma magnétique* du réseau. Notons enfin que contrairement à la permittivité effective du réseau de fils métallique qui n'implique aucun phénomène de résonance, la perméabilité effective du réseau de SRRs possède une pulsation de résonance $\omega \approx \omega_{0m}$ pour laquelle la perméabilité devient très importante.

En 2000, D. R. Smith *et al* se sont inspirés des travaux de Pendry pour fabriquer le premier prototype de métamatériau main-gauche dans le domaine des micro-ondes en combinant un réseau de fils métalliques avec un réseau de SRRs [19]. L'effet des interactions entre ces deux réseaux a pu être annulé en positionnant chaque fil métallique perpendiculairement à l'axe de symétrie d'un SRR afin que les courants induits dans les fils et dans les SRRs aient un signe opposé. Quelques années après cette première démonstration expérimentale, un grand nombre de publications théoriques et expérimentales ont confirmé, par différentes approches, l'existence et les propriétés des matériaux à indice de réfraction négatif jusqu'aux domaines des très hautes fréquences (fréquences telecom, THz) (voir le chapitre 8). Les approches théoriques utilisées ont été rapportées dans [88]. Citons par exemple à titre indicatif : la *méthode des différences finies dans le domaine temporel* (FDTD), la *méthode des éléments finis* (FEM), *l'algorithme de la matrice de transfert* (TAM) et la *méthode de la ligne de transmission* (TLM).

Par ailleurs, les expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) complétées par des simulations numériques que nous avons réalisées en 2010 ont permis de cartographier les excitations de surface d'un SRR individuel dans le domaine spectral du visible et du proche infra-rouge (voir le chapitre 11).

6.3 Electrodynamique dans les milieux main-gauche

6.3.1 Ondes rétro-propagatives dans les milieux LH

Considérons les équations de Maxwell dans un milieu matériel reliant le champ électrique et le champ magnétique (où l'on choisit, pour simplifier les notations, de prendre la vitesse de la lumière comme unité de vitesse : $c = 1$ et où on supposera que ϵ et μ dépendent seulement de ω)

$$\nabla \times \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = -\mu \frac{\partial \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t} \tag{6.8}$$

$$\nabla \times \boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t) = \epsilon \frac{\partial \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t}. \tag{6.9}$$

Pour une onde plane de la forme $\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{E}_0 e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}$ et $\boldsymbol{H}(\boldsymbol{r}, t) = \boldsymbol{H}_0 e^{i(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}-\omega t)}$, les équations précédentes deviennent

$$\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{E} = \omega\mu\boldsymbol{H} \tag{6.10}$$

$$\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{H} = -\omega\epsilon\boldsymbol{E}. \tag{6.11}$$

Par conséquent, pour des valeurs positives de ϵ et μ, $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$ et $\boldsymbol{k}$ forment un trièdre direct [voir Fig. 6.3 (a)]. Au contraire, si $\epsilon < 0$ et $\mu < 0$, alors (6.10) et (6.11) peuvent se réécrire comme

$$\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{E} = -\omega|\mu|\boldsymbol{H} \tag{6.12}$$

$$\boldsymbol{k} \times \boldsymbol{H} = \omega|\epsilon|\boldsymbol{E}, \tag{6.13}$$

montrant que $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$ et $\boldsymbol{k}$ forment maintenant un trièdre indirect [voir Fig. 6.3 (b)]. Ce résultat est à l'origine de la dénomination "milieux main-gauche" donnée aux milieux ayant simultanément $\epsilon < 0$ et $\mu < 0$. La principale implication physique de ce résultat est la possibilité d'avoir une onde rétro-propagative dans le milieu LH.

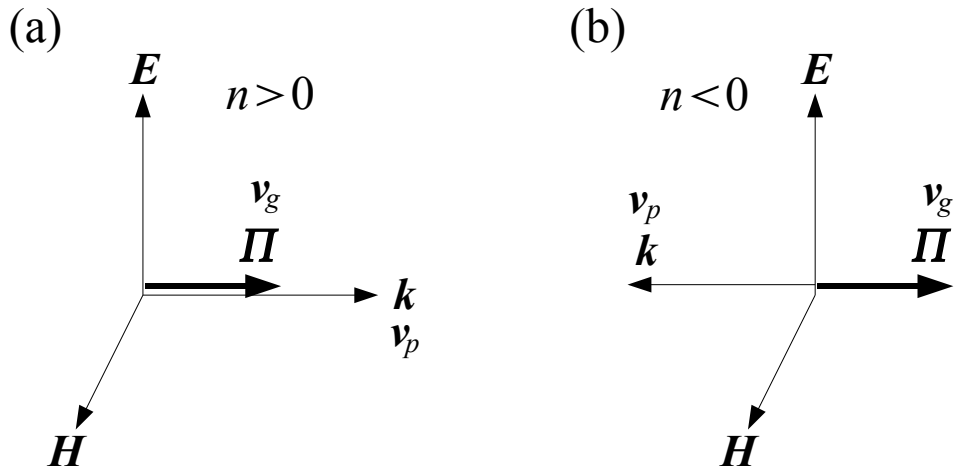


FIGURE 6.3 – *(a) Dans un milieu RH ($n > 0$), les vecteurs $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$ forment un trièdre direct et les vitesses de phase et de groupe ont la même direction. (b) Dans un milieu LH ($n < 0$), les vecteurs $\boldsymbol{k}$, $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$ forment un trièdre indirect et les vitesses de phase et de groupe ont des directions opposées [voir Eq. 6.20]. Dans les deux types de milieux, les vecteurs $\boldsymbol{\Pi}$, $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{H}$ forment cependant toujours un trièdre direct.*

En effet, le vecteur de Poynting qui donne la direction de propagation de l'énergie de l'onde

$$\boldsymbol{\Pi} = \frac{1}{2}\boldsymbol{E} \times \boldsymbol{H}^* \tag{6.14}$$

est inaffecté par un changement de signe simultané de ϵ et μ. Donc, $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{H}$ et $\boldsymbol{\Pi}$ forment encore un trièdre direct dans les milieux main-gauche. Par conséquent, dans de tels milieux, l'énergie ($\sim \boldsymbol{\Pi}$) et le front d'onde ($\sim \boldsymbol{k}$) de l'onde voyagent dans des directions opposées (rétro-propagation).

6.3.2 Densité d'énergie et vitesse de groupe dans les milieux LH

Si les valeurs négatives de ϵ et μ sont introduites dans l'expression habituelle de la densité d'énergie pour les milieux transparents non dispersifs, U_{ND}, donnée par

$$U_{ND} = \frac{1}{4}\left[\epsilon|\boldsymbol{E}|^2 + \mu|\boldsymbol{H}|^2\right], \tag{6.15}$$

cela aboutit à un résultat non physique qui correspondrait à une densité d'énergie négative. Cependant, il est bien connu que tout milieu physique, autre que le vide,

doit être dispersif et l'équation précédente n'est en fait qu'une approximation valable pour les milieux très peu dispersifs (ou idéalement non dispersifs). L'expression correcte pour un paquet d'onde se propageant dans un milieu réel dispersif est [39]

$$U_D = \frac{1}{4}\left[\frac{\partial(\omega\epsilon)}{\partial\omega}|\boldsymbol{E}|^2 + \frac{\partial(\omega\mu)}{\partial\omega}|\boldsymbol{H}|^2\right], \tag{6.16}$$

où les dérivées sont évaluées à la fréquence centrale du paquet d'onde [3]. Donc, $U_D > 0$ implique que

$$\frac{\partial(\omega\epsilon)}{\partial\omega} > 0 \text{ et } \frac{\partial(\omega\mu)}{\partial\omega} > 0, \tag{6.17}$$

qui est compatible avec $\epsilon < 0$ et $\mu < 0$ pourvu que $\partial\epsilon/\partial\omega > |\epsilon|/\omega$ et $\partial\mu/\partial\omega > |\mu|/\omega$. Par conséquent, les milieux main-gauche doivent être hautement dispersifs.

La rétro-propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu main-gauche implique que la vitesse de phase et la vitesse de groupe ont un signe opposé. En effet

$$\frac{\partial k^2}{\partial\omega} = 2k\frac{\partial k}{\partial\omega} = 2\frac{\omega}{v_p v_g}, \tag{6.18}$$

où $v_p = \omega/k$ et $v_g = \partial\omega/\partial k$ sont les vitesses de phase et de groupe, respectivement.

En utilisant la relation de dispersion de l'onde $k^2 = \omega^2\epsilon\mu$ et l'équation (6.17), on obtient

$$\frac{\partial k^2}{\partial\omega} = \omega\epsilon\frac{\partial(\omega\mu)}{\partial\omega} + \omega\mu\frac{\partial(\omega\epsilon)}{\partial\omega} < 0 \tag{6.19}$$

et donc d'après (6.18)

$$v_p v_g < 0. \tag{6.20}$$

Cette propriété implique que le paquet d'onde et le front d'onde voyagent dans des directions opposées, autrement dit la vitesse de groupe et la vitesse de phase de l'onde ont des directions opposées [voir Fig. 6.3 (a)].

3. On rappelle que ϵ et μ dépendent tous les deux de ω mais que l'on n'indique pas ici cette dépendance pour simplifier les notations.

D'autres comportements inhabituels apparaissent dans les milieux main-gauche et nous détaillerons dans le prochain chapitre certains d'entre eux initialement rapportés par Veselago en 1967 [15].

6.3.3 Conditions de continuité entre un milieu RH et LH

Les équations de Maxwell permettent de déterminer les conditions de continuité entre deux milieux conventionnels ($n > 0$) [voir Eq. (1.3.3)]. Les conditions de continuité du champ magnétique $\boldsymbol{H}$ et du champ électrique $\boldsymbol{E}$ peuvent aussi être déterminées à l'interface entre un milieu conventionnel (RH, $n > 0$) et un milieu d'indice de réfraction négatif (LH, $n < 0$) en utilisant encore les équations de Maxwell. On trouve [88] qu'en l'absence de sources et de courants extérieurs, les composantes tangentielles du champ magnétique et du champ électrique sont continues à l'interface RH-LH tandis que les composantes normales subissent une discontinuité et ont des directions opposées dans les deux milieux (voir Fig. 6.4), c'est-à-dire que

$$\begin{cases} E_{1t} = E_{2t} \\ H_{1t} = H_{2t} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} E_{1n} = -E_{2n} \\ H_{1n} = -H_{2n} \end{cases} \tag{6.21}$$

à l'interface entre un milieu RH et un milieu LH.

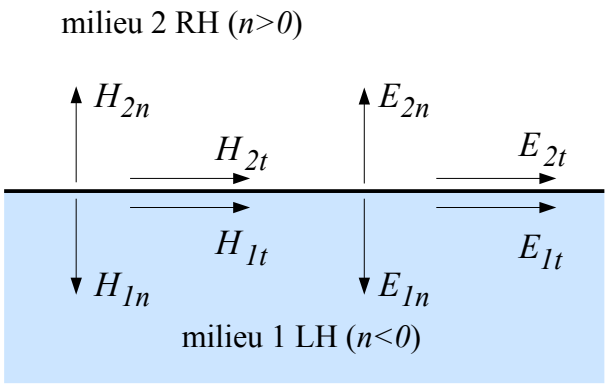


FIGURE 6.4 – *Continuité des composantes tangentielles et discontinuité des composantes normales du champ magnétique et du champ électrique à l'interface entre un milieu RH ($n > 0$) et un milieu LH ($n > 0$).*

Dans le cas où les deux milieux sont de même nature (RH-RH) ou (LH-LH) et toujours en l'absence de sources et de courants extérieurs, il y a continuité à la fois des composantes tangentielles et normales du champ magnétique et du champ

électrique [88].

Chapitre 7

Comportements inhabituels dans les milieux main-gauche

En dix heures par jour, on a le temps de prendre deux fois plus de retard sur son travail qu'en cinq heures par jour.

Isaac Asimov

7.1 Loi de Descartes pour la réfraction : réfraction négative

Considérons la réfraction d'un rayon incident à l'interface entre un milieu conventionnel ($\epsilon_1 > 0$ et $\mu_1 > 0$) et un milieu main-gauche ($\epsilon_2 < 0$ et $\mu_2 < 0$) (voir Fig. 7.1). La continuité de la composante tangentielle du champ électrique dans le milieu 1 (superposition du champ incident et du champ réfléchi) et dans le milieu 2 (champ réfracté) à la traversée de l'interface impose l'égalité des composantes tangentielles de $\boldsymbol{k}_1$ (rayon incident) et $\boldsymbol{k}_2$ (rayon réfracté) à l'interface[1]. La direction du rayon réfracté (représenté par le vecteur de Poynting $\boldsymbol{\Pi}_2$) doit de plus être opposée à la direction du front d'onde de ce rayon (représenté par le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}_2$) [voir Fig. 6.3 (b)] ce qui implique que l'angle de réfraction dans le milieu main-gauche doit être opposé à celui qui apparaîtrait dans un milieu conventionnel [voir Figs. 7.1 (a) et (b)]. En introduisant l'indice de réfraction des deux milieux, la loi de Snell-Descartes pour la réfraction s'écrit

1. Plus précisément, les composantes tangentielles des vecteurs d'onde incident, réfléchi et réfracté sont égales à l'interface.

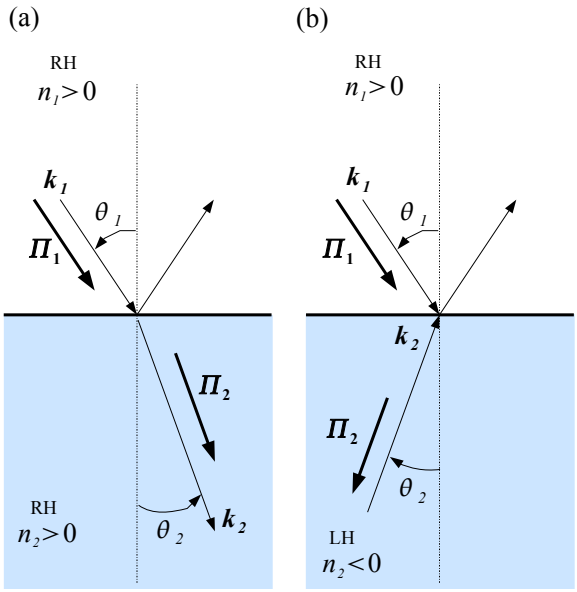


FIGURE 7.1 – *Réfraction d'un rayon incident à l'interface entre deux milieux. (a) L'interface sépare deux milieux conventionnels ayant tous les deux un indice de réfraction positif et le rayon est réfracté "du bon côté" de la normale . (b) L'interface sépare un milieu conventionnel ayant un indice de réfraction positif d'un milieu main-gauche ayant un indice de réfraction négatif et le rayon est réfracté "du mauvais côté" de la normale. Le rayon réfléchi à l'interface est aussi représenté sur la figure mais sa direction n'est pas modifiée par la nature des milieux.*

$$\frac{\sin\theta_1}{\sin\theta_2} = \frac{-|\boldsymbol{k}_2|}{|\boldsymbol{k}_1|} = \frac{n_2}{n_1} < 0, \tag{7.1}$$

ce qui montre que l'indice de réfraction du milieu main-gauche doit être négatif ($n_2 < 0$) puisque $n_1 > 0$, ce qui revient à choisir la racine négative dans (6.2). Il est facile de montrer que la direction du rayon réfléchi à l'interface n'est pas modifiée par la présence du milieu main-gauche, c'est-à-dire que l'angle de réflexion est égal à l'angle d'incidence quelque soit le second milieu (RH ou LH) [88].

7.2 Double focalisation par une lentille plate fabriquée dans un milieu LH

La trajectoire d'un rayon lumineux à l'intérieur d'une lentille plate d'épaisseur d fabriquée dans un matériau LH ($n_L < 0$) et plongée dans un milieu conventionnel ($n_R > 0$) est obtenue en appliquant la loi de Snell-Descartes pour la réfraction sur

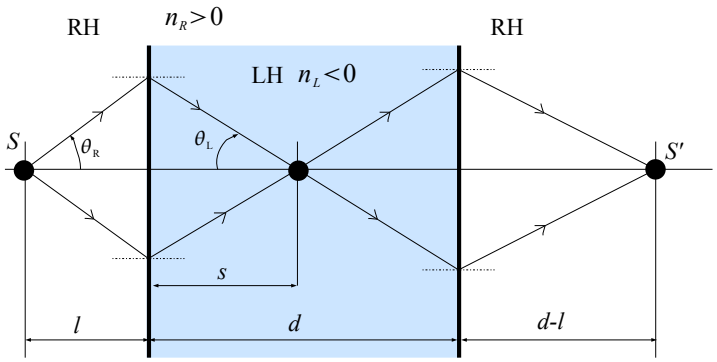


FIGURE 7.2 – *Focalisation d'un faisceau lumineux par une lentille plate ayant un indice de réfraction négatif. Les deux rayons lumineux issus de S sont symétriques par rapport à l'axe de la lentille (axe optique) et forment un angle $|\theta_R|$ par rapport à cet axe.*

la face d'entrée de la lentille puis sur sa face de sortie. Soit un point source S situé à une distance l de la face d'entrée de la lentille et considérons deux rayons lumineux dont les directions sont symétriques par rapport à l'axe de symétrie de la lentille et arrivant sur sa face d'entrée avec le même angle d'incidence $|\theta_R|$ (voir Fig. 7.2).
Ces deux rayons lumineux sont réfractés négativement une première fois avec le même angle de réfraction en se focalisant en un point situé à une distance s de la face d'entrée à l'intérieur de la lentille. Ces rayons sont ensuite réfractés négativement une seconde fois en arrivant sur la face de sortie de la lentille et se refocalisent à l'extérieur à une distance $d - l$ de la face de sortie (voir Fig. 7.2). L'expression de s est facile à obtenir en examinant la figure 7.2

$$s = l\frac{\tan|\theta_R|}{\tan|\theta_L|}, \tag{7.2}$$

où θ_L est l'angle de réfraction à l'intérieur de la lentille et est donné par la loi de Snell-Descartes : $\sin|\theta_L| = -n_R/n_L \sin|\theta_R|$. Si on choisit les deux milieux tel que $n_L = -n_R$, alors $|\theta_L| = |\theta_R|$ et l'équation (7.2) donne $s = l$: les rayons lumineux seront focalisés une première fois à l'intérieur de la lentille en un point s qui est le symétrique du point source par rapport à la face d'entrée de la lentille.

Considérons maintenant une collection d'ondes planes ou plus généralement une onde électromagnétique sphérique ou cylindrique (voir Fig. 7.3). Il est alors nécessaire d'avoir $n_L = -n_R$ pour que tous les rayons puissent être focalisés en un même point à l'intérieur de la lentille. Dans ce cas, pour chaque paire m de rayons sy-

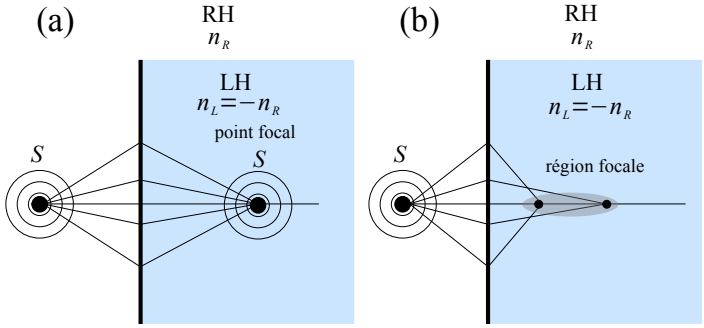


FIGURE 7.3 – *Aberration sphérique dans une lentille LH. (a) Lorsque $n_L = -n_R$, un point focal est formé dans la lentille. (b) Lorsque $n_L \neq -n_R$, une aberration de sphéricité apparaît et l'image d'un point source devient une tache diffuse.*

métriques par rapport à l'axe de la lentille qui arrivent avec un angle d'incidence $|\theta_R|$, les rayons seront focalisés au même point puisque $|\theta_{L,m}| = |\theta_{R,m}|$, $\forall m$ et la distance focale sera la même pour tous les rayons ($s_m = s$, $\forall m$) [voir Fig. 7.3 (a)]. Si par contre $n_L \neq -n_R$ alors les rayons ayant des angles d'incidence différents seront focalisés en des points différents puisque le rapport $\tan|\theta_{R,m}|/\tan|\theta_{L,m}|$ associé à différentes paires de rayons sera différent conduisant à des distances focales différentes s_m. Le point focal devient alors une tache diffuse (aberration de sphéricité) dont l'aire augmente avec le rapport $|n_L|/n_R$ [voir Fig. 7.3 (b)].

7.3 Inversion de l'effet Doppler

Une autre conséquence sur la propagation des ondes électromagnétiques dans un milieu main-gauche (LH) relevée par Veselago est l'inversion de l'effet Doppler. Soit une source S en mouvement le long d'une direction Oz et émettant une onde électromagnétique avec une fréquence angulaire ω_0 (voir Fig. 7.4). Dans la zone de champ lointain (typiquement à une distance $r > 2D^2/\lambda_0$ de la source, où D est la taille de la source et $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$ est la longueur d'onde de l'onde électromagnétique), les champs électrique et magnétique émis ont la structure d'une onde sphérique

$$E(r,t), H(r,t) \propto \frac{e^{i\phi(\omega_0,t)}}{r}, \text{ avec } \phi(\omega_0,t) = \omega_0 t - \beta r, \tag{7.3}$$

où β est le vecteur d'onde dans le milieu. Considérons le cas où l'on s'intéresse au

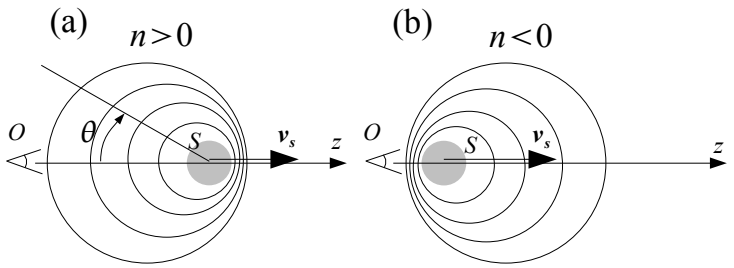


FIGURE 7.4 – *Effet Doppler dans un milieu RH et LH. S est la source qui émet une onde électromagnétique sphérique et O est un observateur situé qui détecte l'onde émise par S dans la direction $\theta = 0$. (a) Dans un milieu conventionnel $\Delta\omega > 0$. (b) Effet Doppler inversé dans un milieu main-gauche ($\Delta\omega < 0$).*

champ électromagnétique émis dans la direction du mouvement de la source en $r = z$ et en $\theta = 0$. Si la source se déplace vers les z positifs avec une vitesse $v_s = z/t$, sa position par rapport à un observateur O localisé à gauche de S et qui regarde vers les z positifs est simplement $z(t) = v_s t$ (voir Fig. 7.4). La phase vue par cet observateur est donc

$$\phi[r = z(t), t] = \omega_0 t - \beta v_s t = \omega_0 \left(1 - \frac{\beta}{\omega_0} v_s\right) t = \omega_0 \left(1 - \frac{v_s}{v_p}\right) t = \omega_0 \left(1 - \frac{n v_s}{c}\right) t, \tag{7.4}$$

puisque $\beta = \omega_0/v_p$ et $v_p = c/n$, où c est la vitesse de la lumière dans le vide, v_p est la vitesse de phase de l'onde dans le milieu et n est l'indice de réfraction du milieu. Le coefficient qui apparaît devant t est appelée *fréquence Doppler* et on peut l'écrire sous la forme

$$\omega_{\text{Doppler}} = \omega_0 - \Delta\omega, \text{ avec } \Delta\omega = \omega_0 \frac{n v_s}{c}. \tag{7.5}$$

Dans un milieu RH, $n > 0$ et donc $\Delta\omega > 0$: l'observateur détectera une onde électromagnétique avec une fréquence angulaire plus petite que celle émise si la source était au repos. Dans un milieu LH, $n < 0$ et donc $\Delta\omega < 0$: le phénomène est inversé par rapport à la situation précédente puisque l'observateur détectera une onde électromagnétique avec une fréquence plus grande que celle émise si la source était au repos. Cet effet a été observé expérimentalement en 2003 par N. Seddon *et al* [90].

7.4 Inversion de l'effet Čerenkov

Dans son papier, Veselago montre que l'effet Čerenkov est aussi inversé dans un milieu main-gauche [15]. L'émission Čerenkov est une radiation électromagnétique visible émise par les liquides et les solides lorsqu'ils sont traversés par une particule chargée dont la vitesse est supérieure à la vitesse de la lumière dans le milieu [38]. Dans un milieu conventionnel ($n > 0$), le front d'onde sphérique émis par la particule est en retard par rapport au mouvement de la particule, ce qui donne naissance à une onde de choc dirigée vers la particule (le front d'onde se déplace dans une direction opposée à celle de la particule à la vitesse c/n) et faisant un angle $\theta < 90°$ avec la vitesse de la particule (angle entre le vecteur de Poynting de l'onde et la vitesse de la particule) [voir Fig. 7.4 (a)].

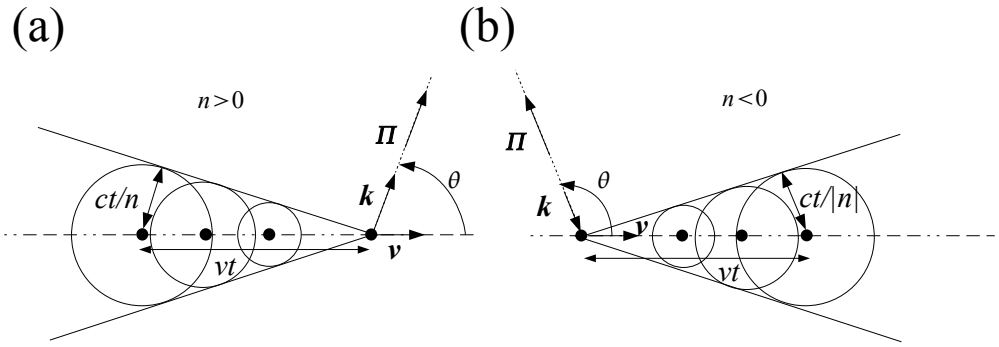


FIGURE 7.5 – *Illustration de l'effet Čerenkov. (a) Milieu conventionnel ($n > 0$) : le front d'onde sphérique se déplace dans le sens opposé à la source à la vitesse c/n. (b) Milieu main-gauche ($n < 0$) : le front d'onde sphérique se déplace dans le même sens que la source à la vitesse $c/|n|$.*

Cet angle est donné par

$$\cos\theta = \frac{c}{n(\omega)v}, \tag{7.6}$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide et v la vitesse de la particule. Au contraire, si le milieu a un indice de réfraction négatif ($n < 0$), l'onde Čerenkov est rétro-propagative et l'onde de choc est dirigée dans la direction opposée à celle de la particule (le front d'onde se déplace alors dans la même direction que celle de la particule à la vitesse $c/|n|$) et faisant un angle $\theta > 90°$ avec la vitesse de la particule selon (7.6) [voir Fig. 7.4 (b)]. Notons qu'en pratique, les milieux avec un indice de réfraction négatif ne sont actifs que sur une certaine plage de fréquences. Comme

la particule rayonne à toutes les fréquences (dont certaines correspondent à $n > 0$), les fronts d'onde de la radiation Čerenkov sont dirigés en avant ou en arrière de la particule.

7.5 Amplification des ondes évanescentes et diffraction sous-longueur d'onde

En 2000, J. Pendry suggéra que la limite de diffraction qui apparaît lorsqu'on utilise une lentille traditionnelle caractérisée par un indice de réfraction positif pouvait être dépassée si on utilisait une lentille plate fabriquée dans un matériau d'indice de réfraction négatif $n = -1$ [10].

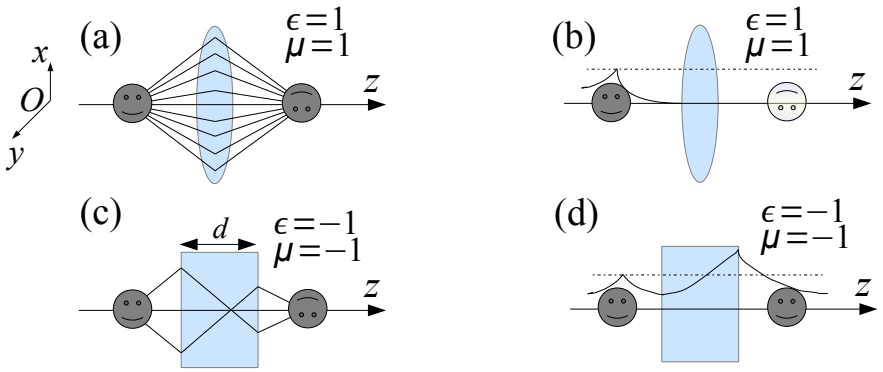


FIGURE 7.6 – *(a) et (b) La lentille est fabriquée dans un matériau conventionnel ayant un indice de réfraction positif ($n > 0$). Les composantes propagatives de l'objet sont restituées à la sortie de la lentille (a) tandis que les composantes évanescentes ne sont pas restituées à sa sortie (b). (c) et (d) La lentille d'épaisseur d est plate et fabriquée dans un matériau ayant un indice de réfraction négatif ($n = -1$ avec $\epsilon = \mu = -1$). Les composantes propagatives de l'objet sont restituées à la sortie de la lentille (c) et les ondes évanescentes sont amplifiées dans la lentille et par conséquent restituées à sa sortie (d).*

Considérons un dipôle infinitésimal qui oscille avec une fréquence angulaire ω en face d'une lentille d'épaisseur d, d'indice de réfraction n, d'axe Oz plongée dans l'air et dont on négligera les pertes (voir Fig. 7.6). Le champ électrique produit par ce dipôle peut être développé en ondes planes en utilisant une série de Fourier à deux dimensions

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},t) = \boldsymbol{E}(\boldsymbol{r})e^{i\omega t} = \sum_m \sum_{k_x,k_y} \boldsymbol{E}_m(k_x,k_y)e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)}. \tag{7.7}$$

En remplaçant cette expression dans l'équation de Helmholtz (1.6), on obtient dans l'air ($\epsilon_0 = \mu_0 = 1$)

$$k_{0z} = p_0 + iq_0 = \begin{cases} \sqrt{k_0^2 - (k_x^2 + k_y^2)} & \text{si } k_x^2 + k_y^2 \equiv k_\rho^2 < k_0^2, \\ i\sqrt{(k_x^2 + k_y^2) - k_0^2} & \text{si } k_x^2 + k_y^2 \equiv k_\rho^2 > k_0^2, \end{cases} \tag{7.8}$$

où

$$k_0 = \frac{\omega}{c} \tag{7.9}$$

est le vecteur d'onde dans l'air et l'indice 0 fait référence à l'air.

Toute l'information sur l'objet (que nous supposerons localisé dans le plan xOy) est contenue dans ses fréquences spatiales k_x et k_y. Les petites valeurs de $k_\rho = 2\pi/\lambda_\rho$ correspondent aux dimensions grossières de l'objet alors que les grandes valeurs de k_ρ correspondent aux petites dimensions de l'objet, c'est-à-dire à ses détails [40]. Ces informations sont transmises par la lentille par une onde qui se propage suivant Oz. Considérons la dépendance en z de cette onde qui se propage dans l'air : $e^{ik_{0z}z}$. Nous voyons à partir de (7.8) que si $k_\rho < k_0$ (ou ce qui est équivalent $\lambda_\rho > \lambda_0$), alors k_{0z} est réel : l'onde correspondante pourra se propager suivant Oz et l'information spatiale de l'objet associée à cette fréquence sera transmise par la lentille et restituée à sa sortie. Au contraire si $k_\rho > k_0$ ($\lambda_\rho < \lambda_0$), alors k_{0z} est imaginaire : l'onde correspondante est évanescente le long de Oz et sera fortement atténuée à l'entrée de la lentille et ne pourra pas être restituée à sa sortie par une lentille traditionnelle comme nous le verrons plus loin, autrement dit les petits détails de l'objet associés à ces grandes fréquences spatiales ne pourront pas être restitués par la lentille. La lentille se comporte donc comme un filtre passe-bas en terme de fréquence spatiale. Les dimensions grossières de l'objet, qui sont portées par des composantes spectrales propagatives, seront restituées par la lentille mais les petits détails de l'objet, qui sont portés par des composantes spectrales évanescentes, ne seront pas restitués. La fréquence spatiale de coupure est donnée par $k_\rho = k_0$, ce qui correspond à une longueur d'onde de coupure $\lambda_\rho = \lambda_0 = 2\pi/k_0$ correspondant à la résolution maximale pour une lentille traditionnelle (appelée *limite de diffraction* de la lentille).

Nous allons maintenant montrer comment une lentille fabriquée dans un matériau ayant un indice de réfraction négatif ($n = -1$) et dont on négligera la dissipation permet de dépasser la limite de diffraction précédente bien connue pour une lentille

traditionnelle. La démonstration utilisée nous permettra aussi de préciser et vérifier un peu plus formellement ce que nous venons de voir pour les lentilles traditionnelles.

L'équation (7.1) et la figure 7.1 montrent qu'à la traversée de l'interface qui sépare la lentille ($n = -1$) de l'air environnant ($n = 1$), le vecteur d'onde associé aux composantes propagatives (vecteur d'onde réel) subit une discontinuité de sorte qu'à l'interface, le vecteur d'onde k_z transmis dans la lentille est opposé au vecteur d'onde dans l'air k_{0z}. Par ailleurs, la composante suivant z du vecteur d'onde associé aux composantes évanescentes est continue à la traversée de l'interface [89]

$$\begin{cases} k_z = -k_{0z} & \text{si } k_{0z}, k_z \in \mathbb{R} \text{ (ondes propagatives)} \\ k_z = +k_{0z} & \text{si } k_{0z}, k_z \in \mathbb{I} \text{ (ondes évanescentes).} \end{cases} \tag{7.10}$$

Dans le cas où le champ électrique de l'onde incidente qui arrive sur la lentille est perpendiculaire au plan d'incidence (onde s) [2], les coefficients de réflexion et de transmission en amplitude (coefficients de Fresnel) du milieu 1 (air) vers le milieu 2 (lentille) et du milieu 2 vers le milieu 1 s'écrivent [38]

$$R_\perp^{12} = \frac{\mu k_{0z} - k_z}{\mu k_{0z} + k_z} = r, \quad T_\perp^{12} = \frac{2\mu k_{0z}}{\mu k_{0z} + k_z} = t, \tag{7.11}$$

$$R_\perp^{21} = \frac{k_z - \mu k_{0z}}{k_z + \mu k_{0z}} = r', \quad T_\perp^{21} = \frac{2k_z}{k_z + \mu k_{0z}} = t'. \tag{7.12}$$

En additionnant les réflexions multiples à l'intérieur de la lentille et en tenant compte des différents allers-retours, on obtient les coefficients totaux de réflexion et de transmission [10]

$$T_\perp^{\mathrm{LH}} = tt' e^{ik_z d} + tt' r'^2 e^{3ik_z d} + tt' r'^4 e^{5ik_z d} + \ldots = \frac{tt' e^{ik_z d}}{1 - r'^2 e^{2ik_z d}}, \tag{7.13}$$

$$R_\perp^{\mathrm{LH}} = r + tt' r' e^{ik_z d} + tt' r'^3 e^{3ik_z d} + \ldots = r + \frac{tt' r' e^{2ik_z d}}{1 - r'^2 e^{2ik_z d}}. \tag{7.14}$$

En insérant (7.11) et (7.12) dans (7.13) et (7.14) puis en prenant la limite $\mu \to -1$, on obtient en considérant le cas des ondes évanescentes pour lesquelles $k_z = k_{0z}$

2. Nous considérons ici une onde polarisée s mais les résultats obtenus seront aussi valables pour une onde polarisée p, c'est-à-dire une onde dont le champ électrique est contenu dans le plan d'incidence.

$$T_{\perp}^{\mathrm{LH,ev}} = e^{+q_0 d} \ (q_0 \in \mathbb{R}, q_0 > 0) \tag{7.15}$$

$$R_{\perp}^{\mathrm{LH,ev}} = 0, \tag{7.16}$$

où d est l'épaisseur de la lentille et $q_0 > 0$ a été défini par l'équation (7.8). L'expressions (7.15) montre qu'une lentille ayant un indice de réfraction négatif permet d'amplifier les composantes évanescentes de l'onde incidente et ainsi de restituer à sa sortie les détails sous-longueur d'onde de l'objet à imager. Cette amplification est due en fait à l'excitation des plasmons de surface sur chacune des interfaces air-lentille [88]. Notons toutefois, qu'il est pratiquement très difficile d'obtenir une lentille avec exactement $n = -1$ et comme nous l'avons montré dans la section 7.1, lorsque $n \neq -1$ (pour une lentille plongée dans l'air), des aberrations sphériques apparaissent limitant ainsi l'intérêt de ces lentilles haute-résolution.

Une démonstration analogue dans le cas d'une lentille traditionnelle (pour laquelle $n = 1$ avec $\mu = 1$ et $\epsilon = 1$) donnerait un coefficient de transmission

$$T_{\perp}^{\mathrm{RH,ev}} = e^{-q_0 d} \ (q_0 \in \mathbb{R}, q_0 > 0), \tag{7.17}$$

correspondant au résultat attendu, c'est-à-dire à une décroissance exponentielle du coefficient de transmission des composantes évanescentes ne permettant pas la restitution après la lentille des détails sous-longueur d'onde de l'objet à imager.

Chapitre 8

Quelques résultats expérimentaux sur les split-ring resonators (SRRs) rapportés dans la littérature

---

> Je sais pourquoi tant de gens aiment couper du bois. C'est une activité où l'on voit tout de suite le résultat.
>
> Albert Einstein

Dans la section 6.2, nous avons vu qu'un moyen de fabriquer un matériau ayant un indice de réfraction négatif était d'utiliser un réseau de fils métalliques (pour avoir une permittivité électrique négative [16]) et un réseau de SRRs (pour avoir une perméabilité magnétique négative [18]). Dans ce chapitre, nous donnons quelques résultats expérimentaux qui ont été rapportés dans la littérature sur les SRRs entre 2000 et 2007, ce qui nous permettra de décrire un peu plus précisément le comportement d'un SRR dans un champ électromagnétique. Enfin, nos propres résultats expérimentaux obtenus sur des SRRs individuels seront exposés plus loin dans le chapitre 11.

8.1 Modélisation "naïve" d'un SRR par un circuit électrique

Un SRR (simple) [1] peut être modélisé par un circuit électrique LC (voir Fig. 8.1) composé d'une bobine magnétique d'inductance L jouant le rôle de la boucle du SRR et d'un condensateur de capacité C dont les armatures jouent le rôle des deux pattes du SRR [12].

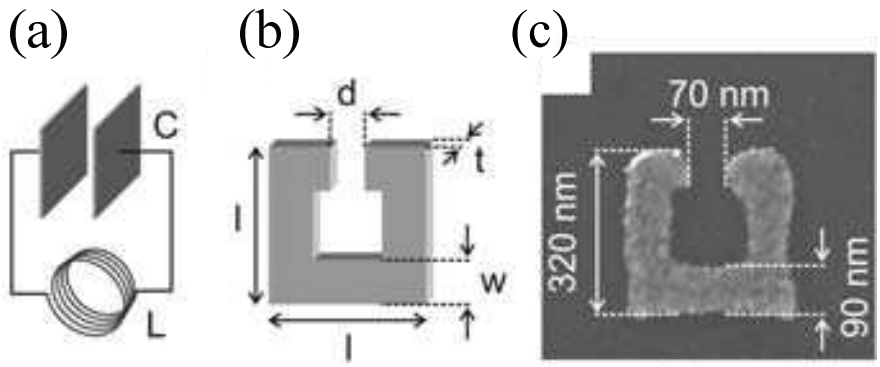


FIGURE 8.1 – *Analogie qui existe entre un circuit électrique LC (a) (L : inductance de la bobine et C : capacité du condensateur) et un SRR "simple" (b). L'image (micrographe) d'un SRR typique d'or de 20 nm d'épaisseur fabriqué par lithographie électronique est montrée en (c). Adaptée de [12].*

La fréquence de résonance de ce circuit $\omega_{LC} = 1/\sqrt{LC}$ correspond à la fréquence d'excitation de la première résonance du SRR (appelée *résonance magnétique* ou *résonance LC*) qui est associée à l'excitation résonante (maximale) d'un moment magnétique artificiel dans la boucle du SRR. L'expression explicite de ω_{LC} en fonction des dimensions du SRR [91] montre que la fréquence de résonance est d'autant plus grande que la taille du SRR est petite mais tend cependant vers une constante lorsque la taille du SRR tend vers 0. La résonance magnétique peut être excitée de deux façons :

1. soit le champ électrique du rayonnement incident a une composante perpendiculaire aux pattes du SRR ;

1. Il existe en réalité deux types de SRRs : les SRRs "simples" constitués d'une seule boucle inductive et les SRRs "doubles" constitués de deux boucles "emboîtées" les unes dans les autres. Dans ce chapitre, les deux types de SRRs seront considérés bien que nous ayons considéré des SRRs simples dans nos propres expériences [89].

2. soit le champ magnétique du rayonnement incident a une composante perpendiculaire au plan du SRR.

Si la condition 2. est satisfaite, le courant créé dans la boucle du SRR induit un champ magnétique opposé au champ magnétique incident. Lorsque le champ magnétique induit devient plus important que le champ magnétique incident, cela aboutit à une perméabilité négative artificielle ouvrant ainsi la voie à la fabrication de matériaux ayant un indice de réfraction négatif qui requièrent justement que leur perméabilité soit négative (voir la section 6.2).

Nous verrons plus loin que d'autres résonances d'un SRR peuvent être excitées (la résonance magnétique fondamentale bien sûr dont nous venons de parler mais aussi toutes les résonances d'ordre supérieur) limitant ainsi la modélisation d'un SRR par un circuit LC qui ne permet pas de rendre compte de ces autres résonances. Les expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) que nous avons menées sur des SRRs individuels et complétées par des simulations numériques (voir chapitre 11) ont cependant permis d'expliquer l'origine des quatre premières excitations d'un SRR en terme d'ondes stationnaires plasmoniques et ainsi d'aller au-delà de la modélisation naïve d'un SRR par un simple circuit LC.

8.2 La course aux métamatériaux à indice de réfraction négatif : des micro-ondes aux fréquences optiques

Depuis la réalisation des premiers SRRs en 2000 par Smith *et al* [19] puis en 2001 par Shelby *et al* [20], plusieurs autres équipes ont réussi à fabriquer des SRRs encore plus petits afin d'être excités à des fréquences de plus en plus proches des fréquences optiques. La conception de matériaux ayant une réponse magnétique dans le domaine des THz et des fréquences optiques est en effet particulièrement importante pour les applications telles que la fabrication de cavités compactes, de lentilles adaptatives, de miroirs accordables, d'isolants ou de convertisseurs... Quelques matériaux magnétiques naturels dans le domaine des micro-ondes ont déjà été rapportés dans les années 80 : certains matériaux ferromagnétiques ou antiferromagnétiques ont en

effet une réponse magnétique sur des domaines de fréquences de plusieurs centaines de gigahertz [92, 93, 94, 95]. Cependant, les effets magnétiques dans ces matériaux sont très faibles et leurs bandes de fréquences sont trop proches [96], limitant ainsi la possibilité de les utiliser pour des applications industrielles dans le domaine des hautes fréquences. Les premiers résultats expérimentaux obtenus en 2001 (voir plus loin) dans le domaine des micro-ondes ont montré que des valeurs négatives de la perméabilité magnétique pouvaient être obtenues autour de la fréquence de résonance d'un réseau de SRRs. Les expérimentateurs se sont ensuite mis au défi de réduire de plus en plus les dimensions des SRRs utilisés afin d'obtenir des structures artificielles ayant une forte réponse magnétique et une perméabilité négative à très hautes fréquences (fréquences des télécommunications, fréquences THz, fréquences optiques...). Plusieurs techniques de fabrication (allant de la gravure sur circuit électronique à la lithographie électronique) ont été utilisées pour pouvoir fabriquer ces structures.

En avril 2001, après les travaux de Smith *et al* [19], d'autres métamatériaux avec un indice de réfraction négatif dans le domaine des micro-ondes (autour de 10 GHz soit 3 cm de longueur d'onde) ont été fabriqués et étudiés par R. A. Shelby *et al* [20] : le matériau consistait, comme l'avait suggéré Pendry, en un réseau périodique à deux dimensions composé de fils de cuivre et de SRRs (doubles) fabriqués par gravure sur un support en fibre de verre. L'expérience a consisté à mesurer l'angle de réfraction d'un faisceau de micro-ondes incident transmis à travers la structure et polarisé parallèlement aux fils puis d'en déduire l'indice de réfraction effectif de cette structure en utilisant la loi de Snell-Descartes pour la réfraction. Cette expérience a ainsi pu montrer la possibilité d'obtenir un indice de réfraction négatif autour de 10.5 GHz.

En mars 2004, des micro-structures avec une forte réponse magnétique autour de 1 THz (soit 300 µm de longueur d'onde) ont été fabriquées par micro-lithographie par T. J. Yen *et al* [21]. Les expériences ont été réalisées en polarisation transverse magnétique (TEM : champ magnétique contenu dans le plan d'incidence) sur des réseaux de SRRs (doubles) de cuivre de tailles différentes (L = 26 µm, 32 µm et 36 µm). L'équipe a utilisé une technique d'ellipsométrie spectroscopique [2] en inci-

2. Brièvement, l'ellipsométrie spectroscopique est une méthode d'analyse optique qui consiste

dence oblique et un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier, ce qui leur a permis d'extraire le rapport entre la réponse magnétique et la réponse électrique du réseau de SRRs étudié. Les spectres qu'ils ont obtenus montrent la présence d'une résonance autour de 1 THz pour les trois SRRs et sont de plus en très bon accord avec leur simulation numérique.

En novembre 2004, S. Linden *et al* ont montré expérimentalement la possibilité de fabriquer des SRRs dont la première résonance est excitée autour de 85 THz (soit 3.5 µm de longueur d'onde) [12]. Les SRRs étaient en or avec des pattes de 320 nm de long et fabriqués par lithographie électronique [voir Fig. 8.2 (a)].

Les simulations numériques qui ont été réalisées en complément de ces expériences ont révélé par ailleurs l'existence d'un domaine de fréquences autour de la fréquence de résonance des SRRs dans lequel la perméabilité effective du réseau est négative, ouvrant ainsi la voie à la fabrication de métamatériaux à indice de réfraction négatif dans le domaine optique [voir Fig. 8.2 (b)]. Les expériences d'optique réalisées ont permis de mesurer à la fois la transmission et la réflexion du réseau. Les spectres de transmission mesurés, en très bon accord avec les spectres simulés, ont montré que les pertes ohmiques sont relativement faibles dans ces structures métalliques. Les expériences ont été réalisées sur trois réseaux de SRRs ayant un pas différent (p = 450 nm, 600 nm et 900 nm). Ces expériences ont montré aussi que lorsque le champ électrique de l'onde incidente est polarisé perpendiculairement aux pattes des SRRs, les spectres de transmission et de réflexion mesurés montrent systématiquement la présence de deux résonances dont la position ne dépend pas du pas du réseau. La seconde résonance disparaît complètement lorsque la direction de polarisation du champ électrique est tournée de 90° ou lorsque les SRRs sont remplacés par des boucles fermées [voir Fig. 8.2 (a)]. Cette résonance correspond à la résonance LC (résonance magnétique) du SRR. La première résonance observée dans les spectres est une résonance plasmon due à la création d'un courant dans chaque branche du SRR excitée par le champ électrique incident. Ces courants sont parallèles à la polarisation du champ électrique. Cette résonance n'est pas affectée par l'excitation de la résonance LC et est toujours présente si l'on remplace les SRRs par des boucles fermées. Les simulations numériques ont permis d'extraire la partie

à mesurer, sur une certaine gamme de fréquences, l'état de polarisation d'une onde initialement polarisée après réflexion sur une surface.

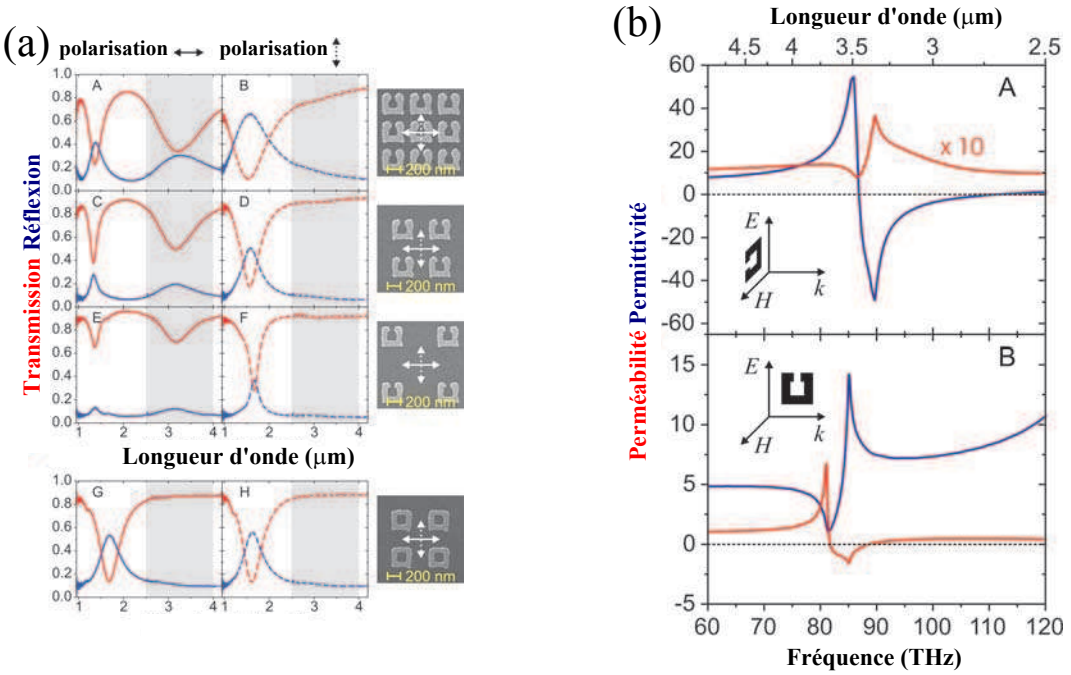


FIGURE 8.2 – *(a) Spectres de transmission (rouge) et de réflexion (bleu) mesurés en 2004 par S. Linden et al sur différents réseaux de SRRs. Les deux premières colonnes correspondent à deux polarisations orthogonales du champ électrique incident. La dernière colonne montre le micrographe du réseau utilisé : (A et B) p = 450 nm, (C et D) p = 600 nm, (E et F) p = 900 nm, (G et H) correspondent à un réseau de boucles fermées avec p = 600 nm, où p est le pas du réseau, (G et H) spectres pour des boucles fermées. (b) Perméabilité (rouge) et permittivité (bleu) calculées lorsque le champ électrique (noté* ***E****) se couple à la résonance LC (A) et lorsque c'est le champ magnétique (noté* ***H****) qui se couple à la résonance LC (B). En B, on observe que la perméabilité devient négative autour de 85 THz. Adaptée de [12].*

réelle de la permittivité et de la perméabilité effectives du réseau autour de la résonance LC pour deux polarisations perpendiculaires du champ électrique. Dans le cas où seulement le champ électrique se couple à la résonance LC (champ électrique perpendiculaire aux pattes du SRR), une résonance dans la permittivité et simultanément une anti-résonance dans la perméabilité sont observées mais la perméabilité ne devient jamais négative. Dans le cas où c'est le champ magnétique qui se couple à la résonance LC (champ magnétique perpendiculaire au plan du SRR), une anti-résonance dans la permittivité et une résonance dans la perméabilité sont observées avec dans ce cas une perméabilité qui devient négative autour de 85 THz.

En 2005, C. Enkrich *et al* ont réussi à fabriquer un réseau de SRRs de 200 nm de

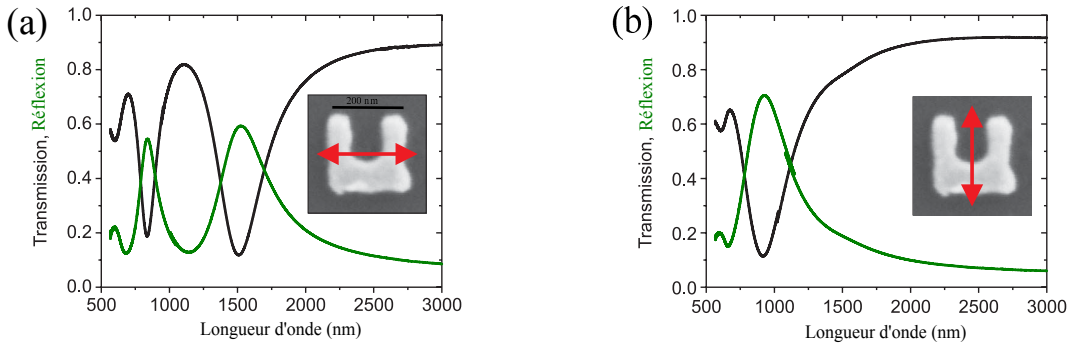


FIGURE 8.3 – *Spectres de transmission (noir) et de réflexion (vert) mesurés en 2005 par C. Enkrich et al d'un réseau de SRRs. (a) Le champ électrique horizontal peut se coupler à la résonance magnétique (excitée autour de* 1.5 µm*). (b) Le champ électrique vertical ne peut pas se coupler à la résonance magnétique qui n'est donc pas excitée. Adaptée de [22].*

large chacun (voir Fig. 8.3) permettant d'exciter la résonance LC autour de 200 THz [22].

Les SRRs étaient en or et fabriqués par lithographie électronique sur un substrat de Si_3N_4 (la technique de fabrication des SRRs utilisée par cette équipe est décrite dans la section 10.1 consacrée à nos propres expériences) [3]. Un spectromètre à transformée de Fourier leur a permis d'obtenir les spectres de transmission et de réflexion du réseau en incidence normale. Comme dans les travaux cités précédemment, la résonance LC apparaît lorsque le champ électrique de l'onde incidente est perpendiculaire aux pattes du SRR et se situe, dans ces expériences, autour de 1.5 µm de longueur d'onde [voir Fig. 8.3 (a)] (rappelons que leurs précédentes expériences ont permis d'exciter cette résonance autour de 3 µm). Lorsque le champ électrique est tourné de 90°, la résonance magnétique disparaît puisqu'aucun moment magnétique ne peut être créé dans la boucle [voir Fig. 8.3 (b)]. Pour cette polarisation, les spectres montrent une résonance (appelée *résonance de Mie fondamentale*) autour de 950 nm de longueur d'onde due à l'accumulation de charges à la surface des deux bras verticaux des SRRs. Une autre résonance de Mie, presque quatre fois plus faible que la première, est observée autour de 600 nm et résulte de l'accumulation de charges sur l'épaisseur du bras horizontal des SRRs. La position et la largeur de la résonance de Mie fondamentale changent légèrement lorsqu'on passe

3. Une couche d'ITO a été ajoutée afin d'éviter l'accumulation de charges pendant la phase d'exposition durant la fabrication des SRRs.

d'une polarisation verticale à une polarisation horizontale du champ électrique. Pour la polarisation horizontale, seule la résonance de Mie associée à l'accumulation de charges sur les surfaces latérales du bras horizontal des SRRs peut être excitée. Au contraire lorsque la polarisation est verticale, les deux résonances de Mie fondamentales associées à l'accumulation de charges à la surface des deux bras verticaux des SRRs peuvent être excitées. Le couplage de ces deux oscillations possibles conduit à un mode symétrique, qui peut être excité à une longueur d'onde légèrement supérieure qu'en polarisation horizontale où ces deux résonances ne sont pas couplées et un mode antisymétrique, qui peut être excité à une longueur d'onde légèrement inférieure qu'en polarisation horizontale. Les expériences ayant été réalisées en incidence normale, le mode antisymétrique n'a en fait pas pu être excité. Le mode symétrique est donc le seul à avoir été excité à une longueur d'onde de 950 nm en polarisation verticale et à une longueur d'onde légèrement plus petite en polarisation horizontale. Les expériences menées par cette équipe ont aussi été réalisées en incidence oblique pour deux orientations des SRRs afin d'étudier le rôle des anisotropies dans la réponse optique. Ces dernières expériences ont montré la possibilité de créer un moment magnétique dipolaire permettant d'obtenir une perméabilité négative ($\mu = -0.25$) autour de 1.5 µm dont la valeur peut être encore améliorée, selon le papier, en augmentant le nombre de SRRs par unité de surface du réseau afin d'augmenter la force d'oscillateur de la résonance magnétique. Ces expériences réalisées en incidence oblique ont aussi permis de détecter pour la première fois une seconde résonance magnétique autour de 800 nm (soit 375 THz, c'est-à-dire dans le proche visible) pour un angle d'incidence de 60°.

Toutes les expériences que nous venons d'évoquer ont été réalisées grâce à des expériences d'optique dans lesquelles la polarisation du champ électrique (ou du champ magnétique) de l'onde incidente doit être choisie afin d'exciter telle ou telle résonance (ou alors en fabriquant un réseau de SRRs ayant chacun une orientation différente). La résonance LC, par exemple ne peut être excitée que si le champ électrique est parallèle aux pattes du SRR ou si le champ magnétique est normal au plan du SRR. Toutes ces expériences ont montré aussi qu'aucune résonance magnétique ne pouvait être excitée lorsque les SRRs sont remplacés par des boucles fermées puisqu'aucune résonance du moment magnétique n'est alors possible. Les expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) que nous avons

réalisées en incidence normale en utilisant un faisceau d'électrons rapides, analogue à une source de lumière blanche qui serait polarisée dans toutes les directions, nous ont permis de détecter les quatre premières résonances de plusieurs SRRs individuels dans le domaine du visible et du proche infra-rouge sans avoir à choisir une quelconque polarisation du faisceau incident. Ces expériences, que nous décrirons dans la prochaine partie de ce manuscrit, nous ont ainsi permis de détecter et d'expliquer les premières résonances d'un SRR individuel en terme d'onde stationnaire plasmonique.

Troisième partie

Spectroscopie de perte d'énergie des électrons résolue spatialement sur des SRRs individuels

Chapitre 9

Introduction

Les sciences sont des lunettes pour grossir les problèmes

Louis Scutenaire

Les métamatériaux sont des structures artificielles engendrées par la répétition d'un même élément appelé *atome photonique*, par analogie aux atomes réels qui composent les matériaux conventionnels. Ces structures ont un nombre important de propriétés physiques qui ne sont pas observées dans les matériaux naturels [15] ; nous avons vu par exemple dans le chapitre 7 que pour les matériaux main-gauche, la vitesse de phase et la vitesse de groupe de la lumière ont un sens opposé. Des applications des métamatériaux ont été proposées, citons par exemple : le magnétisme artificiel, la fabrication de super-lentilles qui permettent d'améliorer la qualité des images obtenues à travers une lentille ou même la réalisation de capes d'invisibilité pour des applications militaires (furtivité électromagnétique) [10, 11]. Comme pour les atomes réels, la taille des atomes photoniques est plus petite que la longueur d'onde du rayonnement incident, mais contrairement aux atomes réels, leurs propriétés physiques sont entièrement gouvernées par les équations de Maxwell plutôt que par l'équation de Schrödinger. Nous savons que les atomes réels peuvent être entièrement décrits en donnant l'énergie de leurs états propres et la distribution spatiale des fonctions d'onde correspondantes. L'accès expérimental à la variation de ces fonctions d'onde à différentes énergies a d'ailleurs été récemment obtenu sur des atomes réels [23, 24]. Avant nos travaux, une étude exhaustive analogue sur des atomes photoniques n'avait pas été réalisée dans le visible, bien que la taille de ces atomes soit plus grande que celle des atomes réels (typiquement 100 nm pour des atomes photoniques utilisés dans le visible à comparer à 0.1 nm pour un atome réel). La spectroscopie optique sous-longueur d'onde nécessaire à cette étude n'était en effet pas encore suffisamment avancée et la fabrication de structures aussi petites

est techniquement très difficile. Afin de pallier ce manque, nous avons considéré l'exemple des split-ring resonators (SRRs) qui appartiennent à une classe importante d'atomes photoniques. Ils peuvent en effet donner une perméabilité négative artificielle [18], très difficile à obtenir avec des matériaux ordinaires, à des longueurs d'onde qui s'étendent du micro-onde au visible et dont la valeur peut être ajustée en modifiant les dimensions du SRR (voir le chapitre 8). De plus, en combinant un réseau de SRRs avec un matériau possédant une permittivité diélectrique négative, ils permettent d'obtenir un matériau main-gauche dans lequel la vitesse de phase et la vitesse de groupe de la lumière ont un sens opposé [15], même aux fréquences optiques (voir la section 6.3). Une caractérisation expérimentale complète de ces atomes photoniques dans le visible est particulièrement importante. En effet, dans ce domaine spectral, les excitations du matériau sont associées à l'excitation des plasmons de surface et de volume du métal et l'inertie des électrons devient importante. Les relations de dispersion associées à ces excitations sont alors très différentes de celles de la lumière dans le vide et dépendent des rapports d'aspect de la nanostructure [25, 8]. A ces fréquences, la dissipation d'énergie dans le métal doit aussi être prise en compte. Le modèle simpliste où le SRR est modélisé par un circuit électrique LC (voir la section 8.1) oublie ainsi complètement la nature plasmonique des excitations de cet atome photonique [26].

Ici, nous allons présenter l'étude expérimentale que nous avons menée en collaboration avec l'équipe de M. Wegener (KIT, Allemagne) en particulier N. Feth et complétée par des simulations numériques en collaboration avec F. J. García de Abajo et V. Myroshnychenko et (CSIC, Espagne), sur les propriétés de champ proche associées aux plasmons de surface de quatre SRRs individuels de tailles et de formes légèrement différentes dans le domaine spectral du visible et du proche infrarouge. Ce travail a été réalisé grâce au développement de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans un microscope électronique en transmission à balayage (STEM) sur des échantillons d'argent fabriqués par lithographie électronique. Nous avons ainsi obtenu les énergies et la distribution spatiale des différentes excitations optiques de ces SRRs qui ont alors pu être classées selon leur énergie et leur symétrie et ont montré de fortes similarités avec celles d'une nanoantenne. Cependant, grâce à la haute résolution spatiale obtenue, nous avons clairement mis en évidence une déviation des propriétés de champ proche des excitations d'un SRR par rapport à

celles d'une nanoantenne ainsi que l'effet du couplage entre les pattes du SRR sur les courbes de dispersion.

Chapitre 10

Méthodes expérimentales et théoriques utilisées pour l'étude des SRRs par spectroscopie de perte d'énergie des électrons dans un STEM

Celui qui attend de l'expérience ce qu'elle ne peut donner s'éloigne de la raison.

Léonard de Vinci

10.1 Fabrication des split-ring resonators par lithographie électronique

Nous allons décrire maintenant la méthode utilisée par nos collaborateurs (N. Feth était le doctorant qui a réalisé les échantillons et était dirigé par M. Wegener, KIT en Allemagne) pour fabriquer les SRRs avec une taille suffisamment petite pour être excités dans le domaine spectral du visible [22] et que nous avons nous même étudiés par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Après discussion avec nous, N. Feth a utilisé une technique de lithographie électronique adaptée pour qu'une étude EELS puisse être ensuite réalisée sur ces échantillons. Brièvement, un substrat de Si_3N_4 de 30 nm d'épaisseur est utilisé comme matériau d'écriture (voir plus loin). Ce substrat est transparent aux électrons rapides utilisés en EELS et suspendu sur un wafer de silicium [voir Fig. 10.1 (b)]. Une petite fenêtre de $50 \times 50\,\mu m^2$

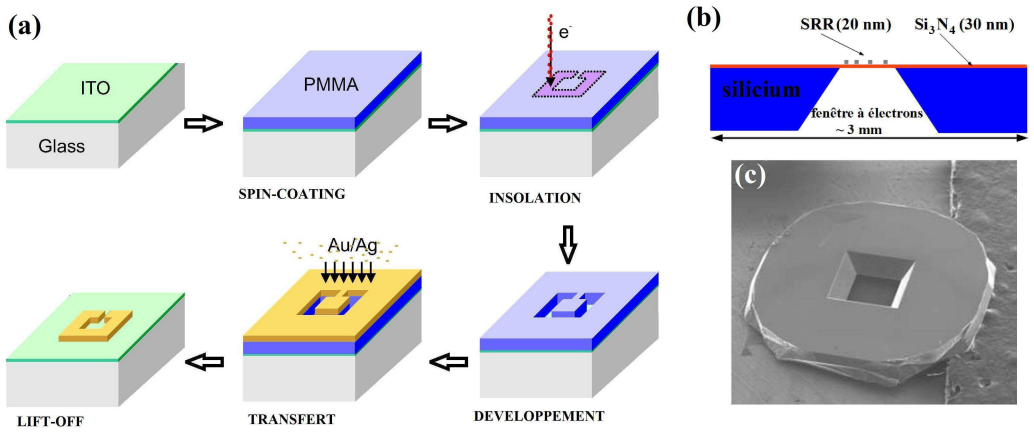


FIGURE 10.1 – *(a) Les différentes étapes utilisées pour la fabrication des split-ring resonators par lithographie électronique. Adapté d'un Schéma de N. Feth. (b) Schéma montrant la membrane suspendue sur un wafer de silicium (configuration proposée par M. Kociak pour l'étude EELS des échantillons lithographiés). (c) Image MEB d'un wafer de silicium : la fenêtre, au centre, permet de laisser passer les électrons incidents issus du STEM.*

au centre du wafer permet aux électrons de passer à travers l'échantillon par en-dessous qui peut alors être étudié en EELS par transmission [voir Figs. 10.1 (c)]. Nous détaillons maintenant les différentes étapes de fabrication des échantillons par lithographie électronique.

Un faisceau d'électrons est balayé à la surface d'une résine de polymère (PMMA), posée sur un substrat de Si_3N_4, servant de matériau d'écriture afin de former à sa surface une image du SRR (insolation). Un solvant est utilisé pour dissoudre la zone exposée aux électrons afin de former dans la résine un motif creux dont la forme sera celle de l'échantillon final (développement). Une couche mince d'argent est ensuite déposée par évaporation à la surface de la résine et à l'intérieur des motifs (transfert). La résine restante est ensuite dissoute par un solvant afin de ne laisser à la surface du substrat que la partie du dépôt d'argent qui se trouvait à l'intérieur des motifs (lift-off) [voir Fig. 10.1 (a)].

Spin-coating. Une résine de PMMA (polyméthylméthacrylate, plus connu sous le nom générique de plexiglass) est étalée sur un substrat de Si_3N_4 de 30 nm d'épaisseur par centrifugation en deux étapes[1]. Le substrat est préalablement nettoyé avec un

1. Sur les premiers échantillons que nous avons reçus, une couche d'ITO de 5 nm d'épaisseur avait été déposée sur le substrat juste avant l'étape de spin-coating afin d'éviter l'accumulation de

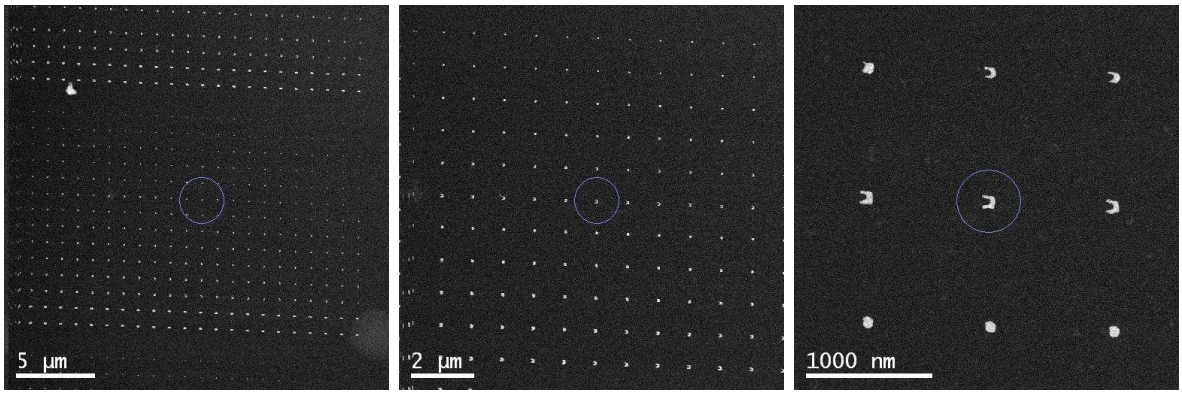


FIGURE 10.2 – *Image HAADF à différents grandissements d'un réseau de SRRs fabriqués par lithographie électronique (une image avec un très fort grandissement sera montrée plus loin).*

mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée à une température de 120 °C afin de supprimer tous les résidus organiques. Dans la première étape, la résine est dispersée pendant 3 s sur le substrat à une vitesse de rotation de 300 tours/s. Dans la seconde étape, la résine est étalée pendant 90 s sur le substrat à une vitesse de 4000 tours/s, ce qui permet d'obtenir une couche de PMMA d'environ 200 nm d'épaisseur. Notons encore que le substrat de Si_3N_4 a été ici utilisé car il est transparent aux électrons rapides (typiquement aux électrons d'énergie 100 keV), ce qui rend cette technique de lithographie particulièrement adaptée à une étude EELS des échantillons fabriqués.

Insolation. Le faisceau d'électrons d'un microscope électronique à balayage commercial (de la marque RAITH e_LINE) est utilisé pour "écrire" à la surface de la résine. Le faisceau, dont les électrons sont accélérés sous une tension de 30 kV, est focalisé et balayé à la surface de la résine de PMMA grâce à un jeu de lentilles magnétiques et électrostatiques. Le balayage du faisceau est contrôlé par ordinateur et permet de former une image latente du SRR à la surface du PMMA. Un ensemble de détecteurs permet par ailleurs de faire une image de la surface de l'échantillon en collectant les électrons secondaires émis par la résine pendant l'insolation, permettant ainsi de suivre cette étape de fabrication.

Développement. L'ensemble est plongé pendant 8 s dans un solvant qui va dissoudre sélectivement la résine en fonction de son degré d'insolation. Cette étape

charges pendant la phase d'exposition aux électrons dans la fabrication des SRRs.

conduit à la formation d'un motif creux en forme de SRR dans la zone insolée.
Transfert. Une couche mince d'argent de 20 nm d'épaisseur (épaisseur de l'échantillon final) est ensuite déposée par évaporation sous vide (pression $\approx 5 \times 10^{-7}$ mbar) à la surface de la résine et à l'intérieur des motifs.
Lift-off. La résine restante est ensuite dissoute dans un bain d'acétone à une température de 60 °C afin de ne laisser à la surface de l'échantillon que la partie du dépôt d'argent qui se trouvait à l'intérieur des motifs. Plusieurs SRRs de tailles et de formes légèrement différentes ($\approx 100 \times 100 \times 20\,\mathrm{nm}^3$) et disposés en réseau ont ainsi pu être lithographiés sur un même substrat (voir Fig. 10.2).

10.2 Procédure expérimentale utilisée pour l'analyse des SRRs par EELS

Sur le microscope électronique en transmission à balayage (STEM VG) que nous avons utilisé, la résolution intrinsèque de la source, définie par la largeur à mi-hauteur du pic de perte nulle (ZLP), est de l'odre de 0.3 eV. La résolution en énergie d'un microscope électronique est limitée principalement par la polychromaticité de la source d'électrons, les aberrations du spectromètre et les instabilités de la tension d'accélération des électrons et du spectromètre. En conséquence, la résolution en énergie obtenue dans la gamme des pertes proches varie, suivant les conditions d'acquisition, entre 0.35 et 0.5 eV. La spectroscopie de perte d'énergie aux très basses énergies (<3 eV) (ce qui a été le cas de nos expériences) requiert, en plus d'une dispersion en énergie très faible, une très grande stabilité en énergie. En effet, toute instabilité de la source et/ou du spectromètre résulte en un élargissement supplémentaire du ZLP et/ou même à l'apparition de pics artificiels proches du ZLP, masquant éventuellement la présence d'excitation aux très basses énergies. L'effet des instabilités de la tension d'accélération des électrons a été réduit en choisissant judicieusement les conditions d'acquisition (temps d'acquisition d'un spectre EELS...) ce qui eu pour conséquence d'améliorer la résolution en énergie. L'accroissement de la résolution spectrale et du rapport signal/fond dû à une réduction de l'intensité de la queue du ZLP a aussi été obtenu en déconvoluant les spectres après leur acquisition (voir plus loin).

Mode chronospectre-image ou "chronoSPIM". Le faisceau d'électrons ra-

pides d'énergie 100 keV issus du microscope électronique en transmission à balayage (STEM-VG 501) est balayé à la surface du SRR étudié avec un pas constant d'environ 1 nm à l'aide de deux bobines magnétiques placées dans la lentille objectif du microscope (voir le chapitre 5). Nous avons acquis 50 spectres de perte d'énergie en chacun des 32×32 points du balayage (appelés *pixels*) en parallèle avec l'image HAADF du SRR et l'acquisition d'un spectre par pixel a duré 1 ms. Les spectres ont ensuite été spectralement alignés, sommés puis déconvolués en utilisant un algorithme de Richardson-Lucy [97] à l'aide de scripts "faits maison" sous DigitalMicrograph (voir plus loin). Cela nous a permis à la fois d'augmenter la résolution en énergie à environ 0.2 eV (définie par la largeur à mi-hauteur du pic de perte nulle) et de supprimer une partie du fond dû aux diffusions élastiques des électrons dans le matériau. Pour chaque spectre obtenu, le pic de perte nulle est soustrait afin de ne garder que la contribution inélastique puis les autres pics sont automatiquement détectés puis ajustés par une gaussienne [7] à l'aide de scripts "faits maison" sous IGOR Pro 5 (voir Fig. 10.3). Les cartes EELS en intensité ainsi que les cartes de largeur à mi-hauteur associées à chacun des pics détectés sont alors générées. Nous allons maintenant détailler les étapes de réalignement, de sommation et de déconvolution que nous venons d'évoquer.

Alignement et sommation des spectres : correction des effets du 50 Hz. En 2003, il a été montré que la résolution en énergie d'un microscope électronique avant déconvolution est affectée par les fluctuations de la fréquence fondamentale ($f_0 = 50$ Hz soit $T_0 = 20$ ms) du secteur et par celles de sa troisième harmonique ($f_3 = 150$ Hz soit $T_3 = 7$ ms) [98]. La figure 10.3 montre, à gauche, une image bidimensionnelle brute d'une partie de la caméra CDD comprenant 50 spectres EELS acquis en un point particulier du SRR (chronoSPIM brut). Chaque ligne correspond à un spectre acquis avec un temps d'acquisition de 1 ms. Les pixels les plus intenses de chaque ligne correspondent à la position du pic de perte nulle du spectre correspondant. La forme en "dent de scie" de l'image est caractéristique de la présence d'instabilités pendant l'acquisition. Ces effets ont cependant été minimisés en choisissant un temps d'acquisition de 1 ms par spectre, c'est-à-dire un temps d'acquisition très inférieur à $T_0/2$=10 ms.

Sur cette période d'acquisition, le signal 50 Hz varie très faiblement et les instabilités sont minimisées, autrement dit le spectre obtenu est insensible aux variations du

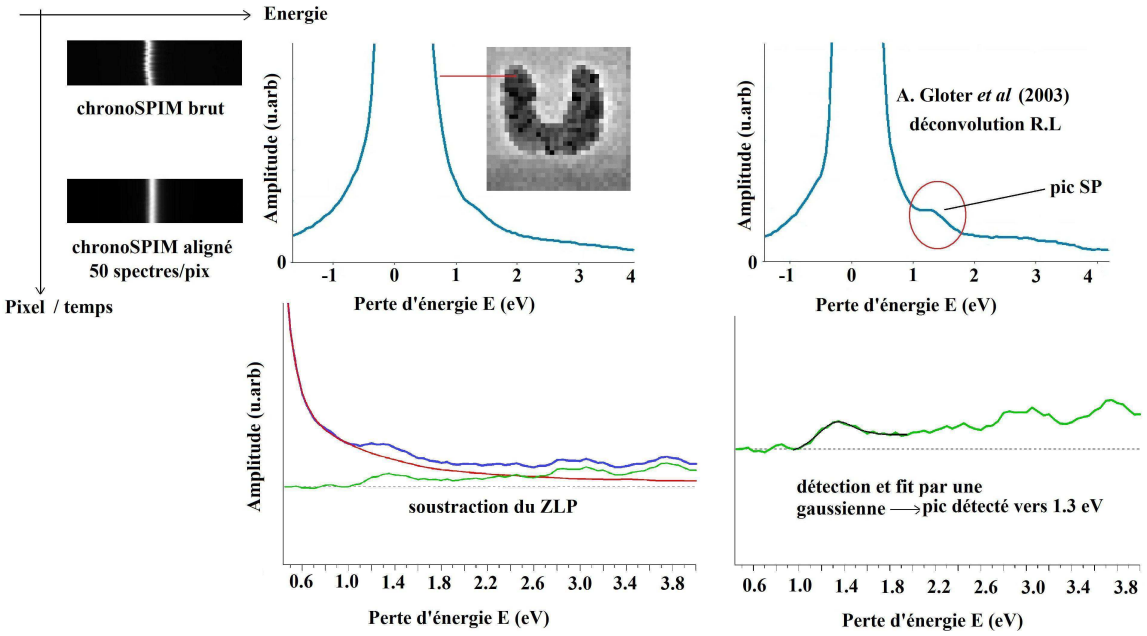


FIGURE 10.3 – *Les différentes étapes utilisées lors du dépouillement des données. Toutes ces étapes permettent d'augmenter la résolution en énergie et de supprimer une partie du fond dû aux diffusions élastiques des électrons dans le matériau. Pour chacun des spectres obtenus, le ZLP est ensuite soustrait afin de ne garder que la contribution inélastique. Enfin chaque pic est détecté puis fitté par une gaussienne.*

50 Hz et une meilleure résolution en énergie est alors obtenue (une résolution en énergie d'un peu plus de 0.3 eV a ainsi pu être obtenue dans nos expériences). En chacun des points du balayage, les 50 spectres acquis et *a priori* corrigés des effets du 50 Hz ont été réalignés (la position du maximum du pic de perte nulle de chacun des spectres a été mis à 0) puis sommés. Cette étape de réalignement avant la sommation est en fait nécessaire car sinon le spectre sommé obtenu serait équivalent à un seul spectre acquis avec un temps d'acquisition de 50×1 ms $= 50$ ms, c'est-à-dire à un spectre non corrigé des effets du 50 Hz et donc avec une résolution en énergie dégradée, plus grande que 0.3 eV. La résolution en énergie du spectre sommé obtenue est par ailleurs comparable à celle d'un spectre individuel corrigé des effets du 50 Hz. Notons qu'aucune dérive de l'échantillon n'a été détectée pendant l'acquisition de tous les spectres.

La caméra CCD que nous avons utilisée est une matrice à deux dimensions de taille 100×1340 pixels. Au cours de l'acquisition d'un spectre, les charges électriques s'accumulent dans les photosites proportionnellement au nombre de photons issus du scintillateur et chaque site est vidé au cours d'une lecture. Le binning est un mode

de lecture particulier dans lequel plusieurs pixels voisins sont regroupés en un "super pixel" et lus en même temps. Nous avons utilisé un facteur de binning 10×1 ce qui équivaut à regrouper les 100 lignes de la caméra CCD en paquet de 10. L'intérêt du binning est qu'il permet d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit (SNR) et une vitesse d'acquisition totale (qui tient compte en plus du temps de lecture) plus rapides sans dégrader la résolution en énergie des spectres. L'amélioration du SNR en binnant est due à la réduction du bruit de lecture qui correspond à des électrons ajoutés à chaque pixel à chaque fois que la matrice CCD est lue. Dans les conditions usuelles de lecture (sans binning), le même bruit de lecture s'ajoute à chaque pixel de la matrice indépendamment. En regroupant les pixels par paquet (en binnant), le même bruit de lecture s'ajoute à chaque "super pixel" contenant les charges de plusieurs pixels individuels. Il en résulte une augmentation du SNR par un facteur égal à celui du binning choisi. Le facteur de binning que nous avons choisi a ainsi permis d'obtenir un rapport signal sur bruit important sans saturer la caméra CCD. L'augmentation de la résolution en énergie apportée par la correction du 50 Hz couplée à un rapport signal sur bruit accru en optimisant les conditions d'acquisition ont permis de détecter des excitations aussi basses que 0.8 eV. La présence du pic de perte nulle très intense par rapport aux autres excitations rend cependant la détection des pics proches de 1 eV très difficile. Nous avons utilisé une technique de déconvolution des spectres basée sur l'algorithme de Richardson-Lucy [97] pour augmenter le rapport signal sur fond dans le domaine spectral du visible et ainsi détecter plus clairement les excitations d'intérêt présentes dans ce domaine spectral.

Déconvolution de Richardson-Lucy. La déconvolution de Richardson-Lucy est un algorithme itératif non-linéaire très facile à implémenter et rapide à l'exécution [99]. Il a été très largement utilisé en astronomie pour la reconstruction des images du télescope Hubble, affecté par de graves défauts optiques. En 2003, cette technique a été implémentée dans le logiciel DigitalMicrograph par M. Tencé, puis A. Gloter et A. Douiri l'ont adapté aux expériences EELS pour améliorer la résolution en énergie des spectres EELS [97]. Afin de mieux comprendre le principe de déconvolution, nous allons reppeler brièvement le principe de la formation d'un spectre EELS dans un microscope. L'image bidimensionnelle du spectre est acquise en focalisant les électrons associés aux différentes pertes d'énergie sur un détecteur CCD avec un axe dispersif de 1340 pixels et un autre non dispersif de 100 pixels. Considérons

l'image d'une source d'électrons monochromatique à travers un spectromètre et un détecteur CCD parfaits. Dans ces conditions, le faisceau d'électrons est focalisé en un pixel unique de la caméra CCD suivant la direction dispersive du spectromètre et dans la direction non dispersive, l'intensité est distribuée uniformément sur l'ensemble des 100 pixels. Le spectre résultant est une fonction delta sur chaque ligne du détecteur. Dans des conditions réelles d'acquisition, l'image est déformée à cause de la polychromaticité de la source, les aberrations et les instabilités résiduelles du spectromètre. Le spectre réel est étendu sur une zone latérale finie du détecteur (voir Fig. 10.4).

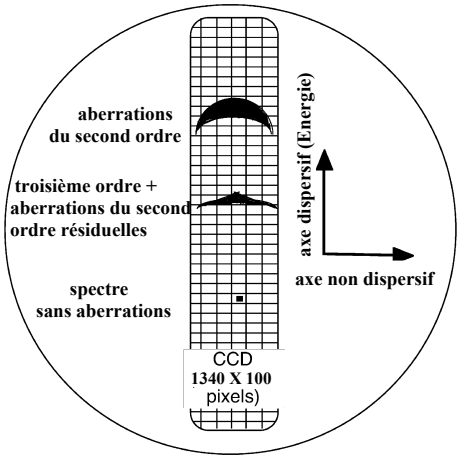


FIGURE 10.4 – *L'image d'une source monochromatique idéale est focalisée en un pixel unique de la caméra CCD. Le spectre résultant est une fonction delta (un point noir sur la figure) sur chaque ligne du détecteur. Dans les conditions réelles d'acquisition, l'image est déformée et le spectre réel est étendu sur une zone latérale du détecteur. Adaptée de [97].*

Soit $I(i)$ l'intensité (nombre d'électrons reçus) dans le pixel i de l'image réelle, $O_{(i)}$ l'intensité dans le même pixel de l'image idéale et $P(i/j) = P(i-j)$ la fonction qui décrit comment l'intensité provenant du pixel i est redistribuée aux pixels j sous l'effet des aberrations et des instabilités des différents éléments de l'ensemble microscope et spectromètre. Cette fonction est appelée *PSF* (point spread function) et on supposera ici qu'elle ne dépend pas de la position dans le détecteur EELS. Les intensités $I(i)$ de l'image réelle et $O_{(i)}$ de l'image idéale s'expriment en fonction de la PSF par le produit de convolution

$$I(i) = \sum_j P(i/j) O_{(j)}. \tag{10.1}$$

On peut définir la probabilité conjointe [2] L (appelée aussi *fonction de vraisemblance*) d'observer dans chaque pixel un nombre de coups $D(i)$ étant donné le nombre de coups attendus $I(i)$

$$\ln L = \sum_i \{D_i \ln[I_i] - I_i - \ln[D_i!]\} . \tag{10.2}$$

La déconvolution RL consiste à calculer le maximum de la probabilité conjointe en cherchant une estimation de l'image idéale sous la forme itérative [100]

$$O_{(j)}^{k+1} = O_{(j)}^{k} \left(\sum_i \frac{P(i/j) D_i}{\sum_l P(i/l) O_l^k} \right) / \sum_i P(i/j), \tag{10.3}$$

où k donne le nombre d'itération et $O_{(j)}^k$ est l'estimation de l'image idéale à l'itération k. Comme l'ont montré L. A. Shepp *et al*, la solution donnée par (10.3) converge bien vers la solution qui maximise la probabilité conjointe [101].
Dans les expériences que nous avons réalisées, la PSF a été obtenue en sommant 100 spectres acquis dans le vide (loin de l'échantillon sur le substrat) après les avoir réalignés, sommés puis déconvolué le spectre obtenu par lui-même. Nous avons remarqué une dégradation des spectres lorsque le nombre d'itérations utilisé est trop important : typiquement pour $k > 10$, mais cela dépend de l'échantillon, des oscillations à haute énergie apparaissent ainsi que des pics artificiels (appelés *effets d'anneaux*) de part et d'autre du ZLP. Afin de pouvoir résoudre plus clairement le mode magnétique des SRRs (mode fondamental), attendu autour de 1 eV, et le plus difficile à extraire à cause de sa faible intensité et de sa proximité avec le pic de perte nulle, nous avons utilisé 10 itérations ce qui était suffisant pour détecter ce mode sans dégrader les spectres (pas d'effet d'anneaux...).

Une fois ces étapes réalisées, nous avons utilisé une routine semi-automatisée d'analyse spectrale sous IGOR Pro 5 initialement écrite par D. Tavernia et M. Kociak puis améliorée par S. Mazzucco pendant son travail de thèse. En chacun des points du balayage, le ZLP est d'abord ajusté automatiquement à partir des paramètres (amplitude, largeur et ligne de base) d'un ZLP expérimental acquis à l'extérieur de l'échantillon puis soustrait du spectre EELS déconvolué pour ne gar-

2. La probabilité conjointe étant un produit de probabilités, il est plus facile dans les calculs de considérer son logarithme népérien afin de transformer le produit en une somme plus simple à dériver...

der que la contribution inélastique. Une fois le ZLP soustrait en chacun des points du balayage, la routine est de nouveau exécutée en un point du balayage afin de détecter tous les pics présents dans un domaine d'énergie d'intérêt choisit à l'avance et d'ajuster automatiquement ces pics par des gaussiennes. La routine permet aussi d'utiliser des lorentziennes mais l'utilisation de gaussiennes s'est révélée donner toujours les meilleurs ajustements. Il est possible aussi de choisir un modèle pour le fond (linéaire, constant ou constant par morceau) afin d'améliorer encore l'ajustement des pics. Nous avons procédé par essais-erreurs afin de trouver les meilleures combinaisons des paramètres d'ajustement. Les paramètres de la gaussienne (position en énergie, largeur à mi-hauteur, amplitude) peuvent finalement être visualisés sous forme de cartes EELS en exécutant la routine en tous les points du balayage. Ces paramètres sont directement liés aux caractéristiques des excitations détectées et leur exploitation permet d'extraire des renseignements sur les propriétés de la particule étudiée.

10.3 Simulations numériques par la méthode des éléments finis de frontière

Les expériences EELS que nous avons réalisées sur des split-ring resonators (SRRs) nous ont permis de cartographier la densité locale d'états photoniques (LDOS) de la particule dans l'espace des moments, suivant la direction de propagation des électrons incidents [13] (suivant z par exemple), associée aux excitations de surface du SRR. La quantité mesurée étant une mesure de $|E_z(x, y, q)|^2$ pour chacune des excitations plasmoniques détectées, où $E_z(x, y, q)$ est la transformée de Fourier suivant z de la composante suivant z du champ électrique (voir la section 3.4), les expériences EELS ne donnent pas accès à la phase de ces excitations, c'est-à-dire que le signe de la charge induite à la surface de la particule pour chacune des excitations créées n'est pas connu [3]. La connaissance de cette phase est pourtant nécessaire pour interpréter les résultats expérimentaux et comprendre la nature de ces excitations. Nous avons réalisé des simulations numériques qui nous ont permis d'accéder à la phase des excitations plasmoniques créées et de calculer les cartes EELS d'un SRR individuel. Les premières simulations ont été réalisées par F. J. García de

3. La phase peut cependant être inférée à partir des cartes EELS dans le cas où la particule étudiée présente des plans de symétrie.

Abajo et V. Myroshnychenko (CSIC, Madrid) en utilisant le BEM dans le régime retardé [31] (voir aussi la section 4.7). Les secondes simulations ont été réalisées dans l'approximation non retardée [29] par moi-même avec l'aide de M. Kociak [4]. Toutes ces simulations ont cependant été réalisées en utilisant la formulation indirecte du BEM (voir les sections 4.6 et 4.7). L'équation (4.94) a été le point de départ de nos propres simulations numériques et nous a permis de calculer la densité de charges induite à la surface du SRR pour chacune de ses excitations plasmoniques, à l'aide du logiciel commercial COMSOL (la configuration de ce logiciel pour faire de l'EELS est décrite dans l'annexe D de ce manuscrit).

10.3.1 Simulations numériques dans l'approximation non retardée

J'ai utilisé la formulation indirecte du BEM dans l'approximation non retardée pour calculer la densité de charges induite à la surface d'un SRR individuel pour chacune des excitations plasmoniques créées. L'équation (4.94) a été le point de départ de nos simulations numériques. Cette équation peut être résolue en terme des oscillations libres du système qui sont obtenues en annulant le terme source de (4.94), ce qui donne [37]

$$2\pi\lambda_i\sigma^i(\boldsymbol{s}) = PP\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma^i(\boldsymbol{s}'), \tag{10.4}$$

où l'intégration porte sur la surface de la particule et

$$F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = -\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^3}. \tag{10.5}$$

Comme les oscillations libres du système sont les excitations de surface propres de la particule, c'est précisément les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ que nous avons cherché à calculer. Pour résoudre (10.4), nous avons utilisé le mode d'application faible **Weak, Form Boundary (wb)** du logiciel commercial d'éléments finis COMSOL [102]. Ce mode d'application permet de résoudre numériquement n'importe quelle équation intégrale

4. Le code de calcul BEM que j'ai implémenté dans le logiciel commercial COMSOL permet par ailleurs au groupe STEM de bénéficier désormais d'un outil de simulation numérique dédié à l'EELS dans le domaine des pertes proches leur permettant ainsi d'interpréter rapidement certains des résultats expérimentaux obtenus ou tout simplement confirmer une intuition sans être dépendant d'un autre groupe de théoriciens.

de surface telle que (10.4) mais aussi n'importe quelle combinaison d'intégrales de surface et de volume qui pourrait apparaître plus naturellement dans le contexte de la méthode des éléments finis (FEM). Pour résoudre (10.4), nous avons utilisé la méthode des résidus pondérés (voir les sections 4.5 et 4.6) consistant à discrétiser la surface de la particule en petits éléments puis à annuler l'erreur, pondérée par une fonction *a priori* quelconque appelée *fonction test* ou *fonction de pondération*, entre la solution exacte et la solution numérique approchée sur chacun des éléments de la discrétisation (voir plus loin). Plus précisément, nous avons utilisé la méthode de Galerkin qui consiste à choisir les fonctions test égales aux fonctions d'interpolation utilisées pour exprimer les inconnues du problème sur chacun des éléments de la discrétisation en fonction de la solution calculée aux nœuds de ces éléments. [5] Le résultat final est un système d'équations algébrique qu'il suffit d'inverser numériquement pour obtenir les solutions du problème. Après avoir configuré le logiciel (voir l'annexe D), COMSOL va implémenter automatiquement les étapes précédentes pour résoudre (10.4). Ces étapes sont détaillées ci-dessous de façon très générale et les paramètres effectivement utilisés sont explicités dans l'annexe D.

Etape 0. La surface de la particule est discrétisée ("maillée") automatiquement en petits éléments. Plusieurs choix d'éléments peuvent être choisis dans COMSOL comme des éléments triangulaires, carrés...

Etape 1. La densité de charges $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ est exprimée comme une combinaison linéaire de polynômes d'interpolation d'ordre $q = 1, 2 \ldots$: $u_n^{(q)}(\boldsymbol{s})$ définis sur ces éléments

$$\sigma^i(\boldsymbol{s}) = \sum_{n=1}^{N} \sigma_n^i u_n^{(q)}(\boldsymbol{s}), \tag{10.6}$$

où N est le nombre total de nœuds utilisé. En insérant (10.6) dans (10.4), on obtient

$$2\pi\lambda_i \sum_{n=1}^{N} \sigma_n^i u_n^{(q)}(\boldsymbol{s}) = \sum_{k=1}^{N} \int_{\partial\Omega_k} d\boldsymbol{s}' F(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{s}') \sigma_k^i u_k^{(q)}(\boldsymbol{s}'), \boldsymbol{s}' \neq \boldsymbol{s}, \tag{10.7}$$

5. Un autre choix de fonctions test peut bien sûr être effectué. Nous verrons plus loin que nos collaborateurs ont utilisé des fonctions delta nulles partout sauf aux nœuds de la discrétisation (cette méthode est appelée *méthode par collocation*), ce qui revient à chercher la solution de l'équation en annulant le résidu mais seulement aux nœuds de la discrétisation et pas en "moyenne" sur chacun des élements comme nous l'avons fait.

où $\partial\Omega_k$ est le support de $u_k^{(q)}$ (c'est-à-dire le domaine dans lequel la fonction d'interpolation k est non nulle). Afin de calculer l'intégrale précédente au sens de la valeur principale de Cauchy, nous avons configuré COMSOL afin que (10.7) soit évaluée partout sauf aux points pour lesquels $\boldsymbol{s}' = \boldsymbol{s}$ (voir l'annexe D).

Etape 2. L'équation (10.7) est multipliée par des fonctions test que nous choisissons d'être égales aux fonctions d'interpolation : $v_m^{(p)} = u_m^{(q)}\ \forall m$ (méthode de Galerkin) puis l'expression obtenue est de nouveau intégrée sur la surface de la particule

$$2\pi\lambda_i \sum_{n=1}^{N} \sigma_n^i \int_{\partial\Omega_m} d\boldsymbol{s}\ u_n^{(q)}(\boldsymbol{s}) u_m^{(q)}(\boldsymbol{s}) = \sum_{k=1}^{N} \int_{\partial\Omega_m} d\boldsymbol{s} \int_{\partial\Omega_k} d\boldsymbol{s}'\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma_k^i u_k^{(q)}(\boldsymbol{s}') u_m^{(q)}(\boldsymbol{s}), \tag{10.8}$$

que l'on peut écrire sous la forme matricielle

$$\hat{A}\hat{\sigma}^i = \Lambda_i \hat{B}\hat{\sigma}^i, \tag{10.9}$$

où $\hat{\sigma}^i = [\sigma_1^i, \cdots, \sigma_N^i]^T$ est le vecteur des inconnues (valeurs de σ^i aux nœuds du maillage), $\Lambda_i = 2\pi\lambda_i$ et

$$A_{mn} = \int_{\partial\Omega_m} d\boldsymbol{s} \int_{\partial\Omega_n} d\boldsymbol{s}'\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') u_m^{(q)}(\boldsymbol{s}) u_n^{(q)}(\boldsymbol{s}') \tag{10.10}$$

$$B_{mk} = \int_{\partial\Omega_m} d\boldsymbol{s}\ u_m^{(q)}(\boldsymbol{s}) u_k^{(q)}(\boldsymbol{s}). \tag{10.11}$$

Finalement, après avoir calculé les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ en chacun des nœuds du maillage, par inversion numérique du système (10.9), puis partout à la surface de la particule à partir de (10.6), toutes les autres grandeurs électromagnétiques d'intérêt (potentiel, champ électrique, EELS, SNOM...) associées à chacune des excitations de surface propres peuvent être déduites en implémentant dans COMSOL les intégrales surfaciques suivantes portant sur la surface de la particule étudiée (voir la partie IV) :

- ▷ potentiel : $\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}) = \oint d\boldsymbol{s}\ \dfrac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}$
- ▷ champ électrique : $\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}) = -\oint d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) \dfrac{(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|^3}$

$$\triangleright \text{ EELS} : \Gamma^{\text{eels},i}(\boldsymbol{R}_0,\omega) \propto \left| \oint d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) e^{-i\omega/v s^{\parallel}} K_0\left(\frac{\omega|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{s}^{\perp}|}{v}\right)\right|^2.$$

Le signal SNOM peut aussi être déduit des densités de charges propres calculées. Dans le cas où la sonde est orientée suivant un axe Oz (perpendiculairement à la surface de la particule), on a

$$\triangleright \text{ SNOM} : S^{\text{snom},i}(\boldsymbol{R}_0,z,\omega) \propto \left| \oint d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) \frac{z - s^{\parallel}}{[|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{s}^{\perp}|^2 + (z - s^{\parallel})^2]^{3/2}}\right|^2,$$

où $\boldsymbol{R}_0 = (x_0, y_0)$ (position de la sonde) et $\boldsymbol{s} = (\boldsymbol{s}^{\perp}, s^{\parallel})$ est un point à la surface de la particule où, en coordonnées cartésiennes, $\boldsymbol{s}^{\perp} = (x_s, y_s)$ et $s^{\parallel} = z_s$.

Les intégrales de surface portant sur chacun des éléments de la discrétisation sont calculées numériquement par COMSOL en utilisant une formule de quadrature, c'est-à-dire que l'intégral est remplacée par une somme pondérée prise en un certain nombre de points du domaine d'intégration. Notons enfin que le calcul numérique du potentiel, du champ électrique partout à l'extérieur de la particule, de l'EELS et du SNOM nécessite de placer la particule dans un parallélépipède modélisant son environnement. Une discrétisation supplémentaire en volume de ce parallélépipède est alors nécessaire ce qui permet à COMSOL de calculer les intégrales définissant ces grandeurs d'intérêt.

La procédure numérique utilisée par notre collaborateur V. Myroshnychenko pour réaliser les simulations numériques dans le régime retardé est reportée dans l'annexe B de ce manuscrit.

Chapitre 11

Résultats expérimentaux et théoriques obtenus en EELS sur des SRRs individuels

> Les conceptions les plus hardies, les spéculations les plus légitimes, ne prennent un corps et une âme que le jour où elles sont consacrées par l'observation et l'expérience.
>
> Louis Pasteur

La version publiée de ce chapitre peut être consultée dans [59].

11.1 Imagerie spectrale d'atomes photoniques individuels

Nous présentons ici les résultats que nous avons obtenus en EELS sur quatre SRRs de dimensions similaires ($145 \times 130 \times 20\,\mathrm{nm}^3$) [voir Figs. 11.1 (a), 11.7 (a), 11.9 (a) et 11.11 (a)] et qui ont été publiés dans [59]. Afin de ne pas alourdir cet exposé, la discussion portera essentiellement sur l'un des échantillons étudiés (noté SRR1) et pour les quatre premiers modes de surface détectés. Les résultats obtenus pour les modes de plus haute énergie et ceux obtenus pour les trois autres SRRs sont donnés dans la section 11.3 et sont brièvement discutés.

La figure 11.1 (b) montre les spectres EELS pris à différentes positions le long de SRR1. Les pics que l'on observe dans les spectres peuvent être classés en trois familles. Les deux premières sont notées $A(A_1, A_2)$ et $S(S_1, S_2)$ pour des raisons

qui apparaîtront plus claires après. La troisième famille est un ensemble de modes de haute énergie s'étendant de 2.5 eV à 4 eV. Comme nous sommes intéressés par la région optique dans laquelle ces structures ont les applications les plus prometteuses, nous ne discuterons pas pour l'instant de ces modes de haute énergie.

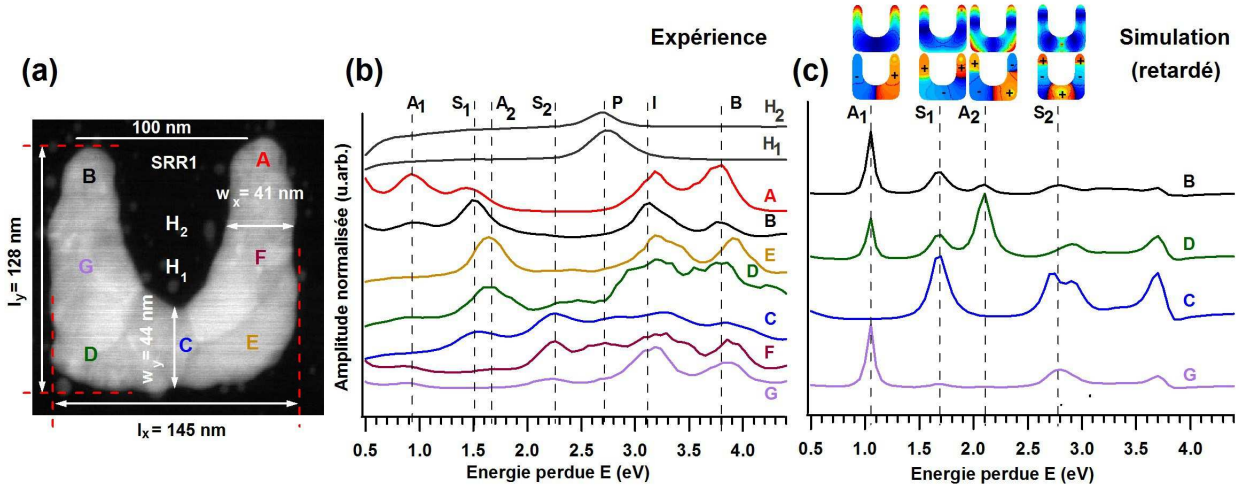


FIGURE 11.1 – *Résonances en énergie d'un seul split-ring resonator. (a) Image de fond noir annulaire (HAADF) de l'échantillon SRR1. (b) Spectres EELS obtenus après déconvolution des données brutes acquises aux positions A-G, H_1 et H_2 indiquées en (a). (c) Spectres EELS obtenus à partir des simulations BEM dans le régime retardé pour un SRR symétrique (largeur × hauteur × épaisseur ≈ 145 × 136 × 20 nm^3). Chaque spectre a été normalisé à son amplitude maximum. Les spectres ont de plus été verticalement décalés pour plus de clarté. Les cartes 2D en couleur en insert montrent le module (ligne du haut) (bleu : minimum et rouge maximum) et la phase (ligne du bas) (bleu : négatif et rouge : positif) de la densité de charges induite (plasmon de surface) associée aux modes propres de surface du SRR.*

Il est clair, d'après la figure 11.1 (b), que les pics sont associés à des symétries particulières des excitations au moins pour les modes S et A. Afin de clarifier ce point, nous donnons en figure 11.2 (a) les cartes EELS d'intensité associées aux modes S et A qui montrent clairement des caractéristiques discernables pour ces deux familles. Elles montrent aussi que la distance, mesurée le long du SRR, entre les maxima résolus pour les quatre premiers modes diminue lorsque l'énergie augmente. Nos simulations numériques sont en bon accord avec ces expériences, spécialement pour la distribution spatiale du signal EELS. Elles montrent en particulier que le manque d'intensité que l'on peut observer aux extrémités du SRR pour les modes A_2 et S_2 n'est pas un artefact expérimental [voir Figs. 11.2 (a-b)]. Notons aussi que le signal EELS se trouve concentré plutôt vers l'extérieur du SRR pour certains

maxima [voir Fig. 11.2 (a)] ce qui est très bien reproduit par nos simulations EELS dans le régime retardé [voir Fig. 11.2 (b)].

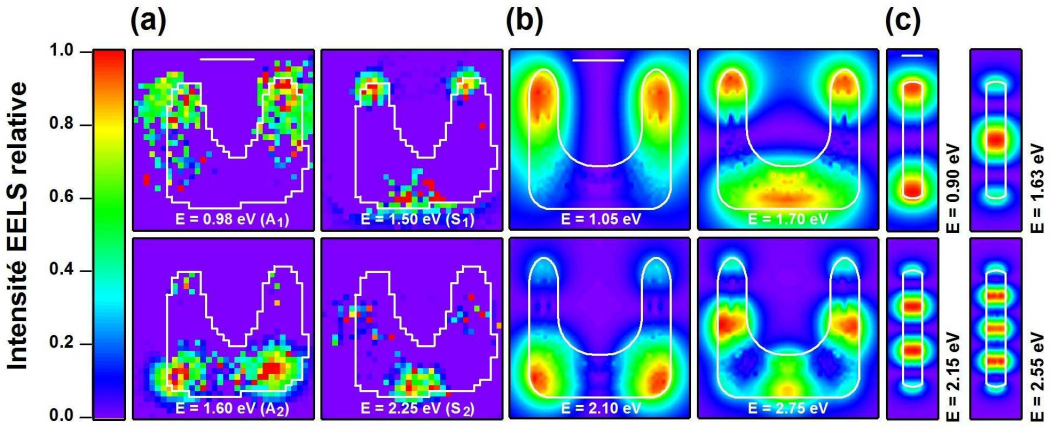


FIGURE 11.2 – *Cartes d'intensité (amplitude × FWHM) des résonances qui ont été résolues pour l'échantillon SRR1 et rapportées dans [59]. Les expériences (a) sont comparées aux simulations BEM réalisées ici dans le régime retardé pour un SRR (b) et une nanoantenne de même longueur et de même section que le SRR (c) (barre d'échelle = 50 nm). Les simulations ne prennent pas en compte l'effet du substrat. Le rapport entre les maxima comparé avec A_1 est (ordonné par ordre croissant d'énergie des plasmons) : expérience : 1/2/3/4 ; théorie pour le SRR : 1/1/9/1 ; théorie pour la nanoantenne : 1/1/0.5/0.3.*

Ces cartes montrent que la distribution spatiale du signal EELS est symétrique par rapport à l'axe central du SRR à la fois pour les modes A et S, mais seuls les modes S ont un maximum le long de cet axe. Le signal EELS est une mesure de la densité locale d'états photonique dans l'espace des moments, selon l'axe z porté par la trajectoire de l'électron incident (perpendiculaire au plan du SRR), c'est-à-dire de la z-EMLDOS [13]. En d'autres termes, la grandeur mesurée ici est liée au carré du champ électrique induit à l'extérieur du SRR, projeté le long de la trajectoire de l'électron (voir la section 3.4), et n'est par conséquent pas sensible à la phase des modes propres, c'est-à-dire au signe de la densité de charges à la surface du SRR [1]. Cependant, puisque les modes A n'ont pas de maxima sur l'axe de symétrie du SRR contrairement aux modes S, nous pouvons inférer que les modes S sont symétriques en charge par rapport à cet axe alors que les modes A sont antisymétriques en charge. Cela est en accord avec nos simulations numériques [voir insert Fig. 11.1 (c)] mais aussi avec de précédentes simulations [26] et expériences [103]. Notons enfin

1. L'équation (16.17) dérivée dans le chapitre 16 donne explicitement le lien entre l'EELS et la densité de charges.

que tous ces modes ont été détectés sur les trois autres SRRs que nous avons étudiés malgré leur taille et leur forme légèrement différentes (voir la section 11.3).

11.2 Discussion des résultats précédents

La classification des modes propres du SRR peut être faite soit en se basant sur un modèle phénoménologique de la distribution du courant le long du SRR [22], ou ce qui est équivalent, en se basant sur la distribution du champ proche induit par les charges et les courants associés aux modes [26] [2]. Dans les deux cas, il apparaît que tous les modes sont associés aux différents ordres d'une onde stationnaire le long du SRR, explicitement décrits comme des plasmons de surface dans [26], et ayant différentes symétries par rapport à l'axe central du SRR. Les cartes montrées en figure 11.2 peuvent ainsi être directement interprétées comme reflétant l'oscillation des ondes stationnaires plasmoniques. Nous sommes maintenant en mesure de classifier tous les modes selon la symétrie de ces oscillations. A_1 est le "mode magnétique" (ou "résonance LC" selon la terminologie de l'ingénierie électrique) [22]. Il est associé à une boucle de courant dans le SRR qui induit un fort moment magnétique dipolaire (voir la section 8.1). Les trois autres modes (S_1, A_2 et S_2), alternent entre une distribution de charges symétrique puis antisymétrique par rapport à l'axe central du SRR, comme attendu. Remarquons aussi que la distribution de charges est symétrique dans le plan perpendiculaire à une section droite le long du SRR, ce qui est souvent observé dans les minces nanoparticules métalliques [8] et dans les nanoantennes (correspondant à une symétrie azimutale $m = 0$) dans l'approximation non retardée [5]. La présence du substrat modifie faiblement cette symétrie lorsque le rayon du SRR ou de la nanoantenne est suffisamment petit. Notons que l'EELS donne des résultats cohérents avec les mesures optiques [104, 36, 105]. Cependant, l'EELS nous a permis de détecter tous les modes simultanément sur des SRRs individuels. Notons enfin qu'à notre connaissance, le mode S_2 n'a jamais été observé dans de précédentes expériences.

Les cartes EELS que nous avons obtenues pour différents SRRs montrent que la distribution spatiale des résonances n'est pas affectée par les petits défauts dans la structure 3D du SRR apparaissant à la fabrication, ce qui est une confirmation

2. Rappelons que dans le régime retardé dans lequel ont été réalisées les simulations montrées dans les figures 11.2 (b) et 11.2 (c), les équations font intervenir à la fois la densité de charges et la densité de courants induits à la surface du SRR (voir l'annexe B).

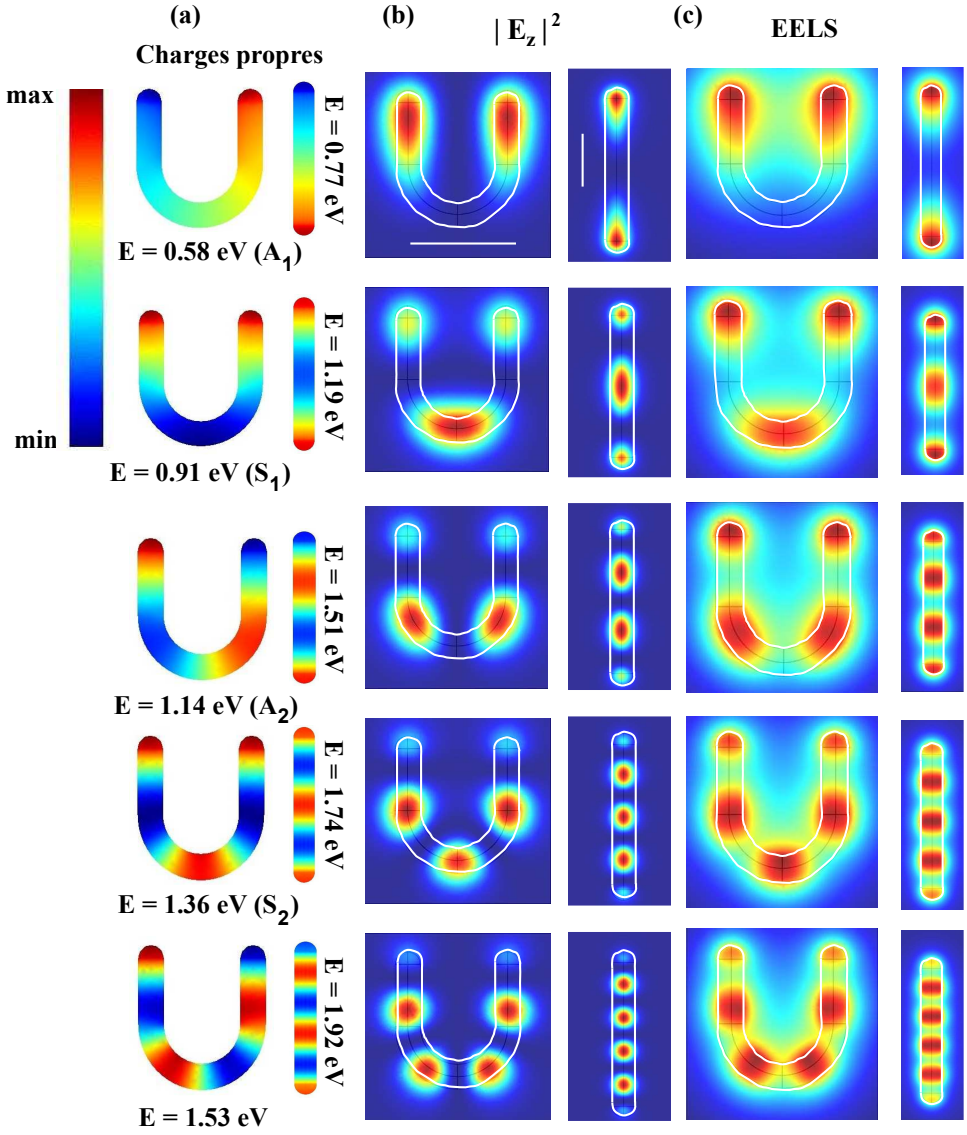


FIGURE 11.3 – *(a) Densités de charges propres calculées en utilisant le BEM non retardé pour un SRR et une nanoantenne d'argent (de longueur totale $L = 300\,nm$ et de diamètre $d = 20\,nm$). (b) Distribution spatiale de $|E_z|^2$ à $10\,nm$ au-dessus de la particule. (c) Distribution spatiale du signal EELS (dans le modèle de Drude non dissipatif et sans tenir compte de l'effet begrenzung) pour un SRR et une nanoantenne. [Barre d'échelle $= 100\,nm$. Pour les cartes : rouge = maximum (> 0 pour les charges) et bleu = minimum (< 0 pour les charges)]. La valeur maximum de $|E_z|^2$ pour la nanoantenne est en moyenne 7 fois plus importante que pour le SRR alors que pour l'EELS, les amplitudes sont quasiment égales. Le rapport des amplitudes vaut par ordre croissant des énergies : SRR [pour $|E_z|^2$: 1/1.0/0.7/0.4/0.3. Pour l'EELS : 1/0.5/0.4/0.3/0.3]. Nanoantenne [pour $|E_z|^2$: 1/0.8/0.7/0.6/0.5. Pour l'EELS : 1/0.5/0.4/0.3/0.3].*

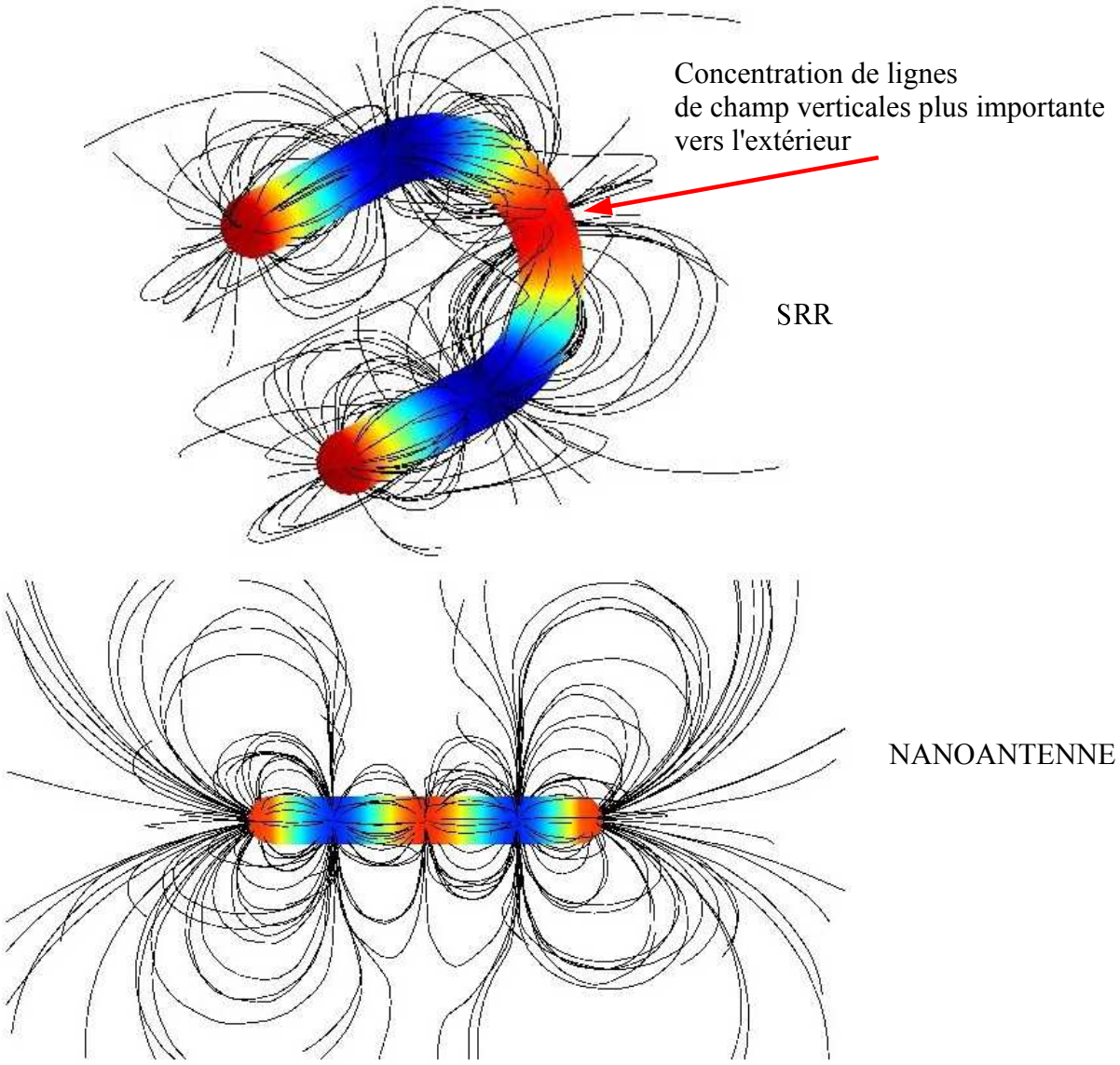


FIGURE 11.4 – *Distribution des lignes de champ électrique autour du SRR et de la nanoantenne pour le mode S_2. A cause de la forme globale en "U" du SRR, la concentration des lignes de champ verticales (suivant z, i.e., perpendiculaires au plan du SRR) est plus importante vers la partie extérieure du SRR au niveau du bras horizontal.*

de la grande cohérence spatiale des plasmons de surface (c'est-à-dire leur capacité à interférer pour donner naissance à des ondes stationnaires plasmoniques) lorsque leur longueur d'onde est grande devant la taille des défauts, comme c'est le cas ici. Par ailleurs, ces défauts n'influencent pas le comportement attendu pour une onde stationnaire (dépendance de l'énergie en fonction de la longueur de la particule et des symétries...) mais il est probable que les résultats obtenus seraient meilleurs (largeur des pics plus étroite, amplitude plus élevée) avec des échantillons plus symétriques et cristallins. Les cartes mesurées sont de plus en bon accord avec les simulations numériques et indiquent que la distribution spatiale des plasmons de surface d'un SRR est très similaire à celle associée aux ondes stationnaires d'une nanoantenne [106] [voir Fig. 11.1 (c)]. Cela avait d'ailleurs déjà été observé expérimentalement pour deux modes antisymétriques sur de plus gros SRRs [103] et prédit par des simulations numériques [26]. Cette situation change à peine pour des SRRs asymétriques. Notons aussi que la densité de charges associée aux modes propres (plasmons de surface) n'est pas influencée par la courbure du SRR, comparée à une nanoantenne [voir Fig. 11.3 (a)]. Il est par conséquent surprenant de noter que la distribution du champ électrique le long d'une nanoantenne est symétrique dans un plan perpendiculaire à son axe alors que ce n'est pas le cas de la distribution du champ électrique dans ce même plan pris le long d'un SRR. Les calculs que nous avons réalisés dans l'approximation non retardée montrent en effet une concentration plus importante des lignes de champ électrique verticales (suivant z) localisées plutôt vers la partie extérieure du SRR pour certains maxima (voir Fig. 11.4 pour le mode S_2). Cet effet, qui est dû à la forme globale en "U" du SRR, n'est pas observé dans le cas d'une nanoantenne dont la forme, en bâtonnet, diffère de celle d'un SRR. La forme du SRR explique donc pourquoi le signal EELS (sensible à la z-EMLDOS, c'est-à-dire au carré du champ électrique selon z dans l'espace des moments) tend à se concentrer plutôt vers la partie extérieure du SRR pour ces maxima, bien que la densité de charges soit presque la même pour un SRR et une nanoantenne. Cet effet est très bien reproduit par nos simulations numériques EELS dans le régime retardé [voir Fig. 11.2 (b)] mais aussi pour $|E_z|^2$ (z-EMLDOS dans l'espace réel) dans l'approximation non retardée pour le mode S_2 [voir Fig. 11.3 (b)] (et pour le mode antisymétrique supplémentaire à 1.53 eV que nous avons calculé). Cet effet n'a pas pu être reproduit sur les cartes EELS calculées dans le cas non retardé comme le montre la figure 11.3 (c). Ces simulations numériques ont montré aussi

que la composante du champ électrique suivant z aux extrémités d'un SRR et d'une nanoantenne est très faible pour les modes A_2 et S_2 expliquant ainsi le manque d'intensité EELS observé à l'extrémité de ces deux structures pour ces modes [voir Fig. 11.2 (b) et Figs. 11.3 (b-c) pour le mode S_2] (l'effet est encore plus visible pour le mode antisymétrique supplémentaire à 1.53 eV que nous avons calculé).

La distribution des énergies des modes donnée en figure 11.5 (a) est aussi surprenante. Pour une nanoantenne, nous nous attendons à ce que les différents ordres suivent une courbe de dispersion concave (linéaire dans le cas où la structure a un grand rapport d'aspect), comme cela a été prédit par les simulations numériques [107, 108] et reproduit en figure 11.5 (b). Cela est dû au fait que ces modes correspondent essentiellement à des ondes stationnaires dont la relation de dispersion est associée à la branche $m = 0$ d'un cylindre infini (voir Fig. C.7 en annexe).
Dans le cas d'un SRR, nous observons que l'espacement des énergies des modes prises par ordre croissant n'est pas monotone (en particulier les modes S_1 et A_2 sont très proches), alors que la séparation en énergie entre les modes symétriques d'une part et les modes antisymétriques d'autre part est presque la même. Il est pertinent d'attribuer cet effet au couplage entre les deux pattes du SRR qui brise la dégénérescence de la relation de dispersion initiale qui serait associée à un SRR déplié, c'est-à-dire à une nanoantenne pour donner deux courbes de dispersion presque parallèles sans affecter, au premier ordre, la distribution de charges [voir Fig. 11.1 (c), insert]. Dans ce cas, les modes symétriques correspondront à la branche de haute énergie, alors que les modes antisymétriques correspondront à la branche de basse énergie, ce qui est bien observé expérimentalement.

11.3 Résultats concernant les modes de plus haute énergie et les autres SRRs

Les quatre premiers modes (A_1, S_1, A_2 et S_2) que nous avons identifiés pour SRR1 ont pour origine l'excitation d'une onde stationnaire plasmonique. Trois modes supplémentaires ont aussi été identifiés à plus haute énergie pour SRR1 mais n'ont pas trouvé d'interprétation satisfaisante en terme d'excitation d'une onde stationnaire plasmonique.

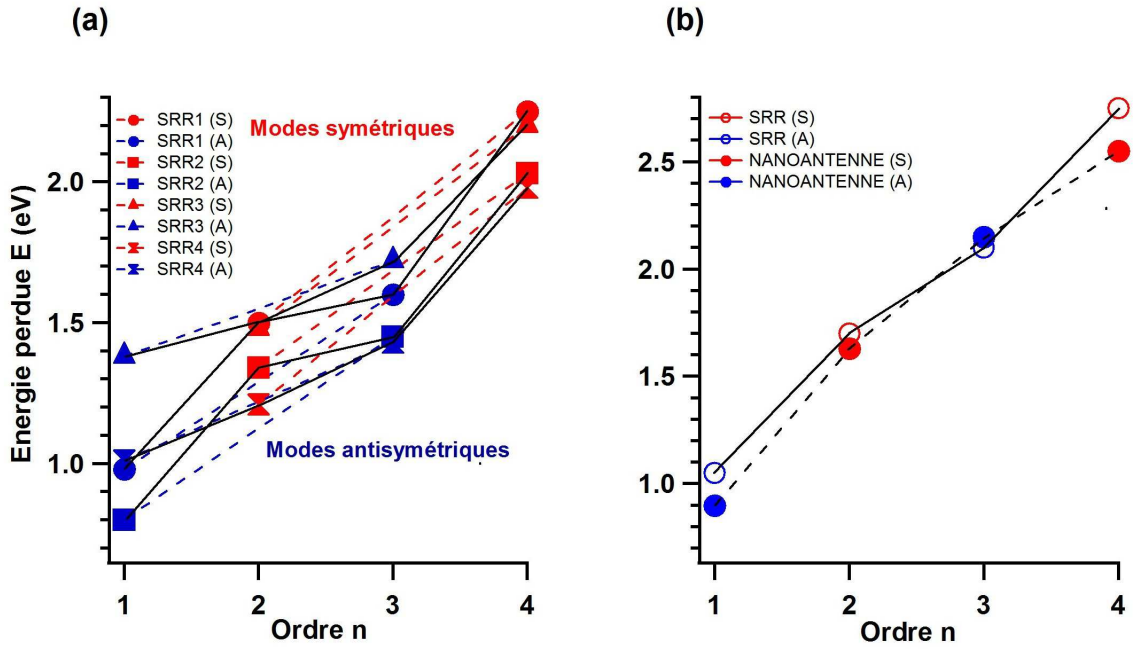


FIGURE 11.5 – *Courbes de dispersion pour les SRRs et la nanoantenne. (a) Courbes de dispersion expérimentales pour les quatres SRRs étudiés ayant des tailles et des formes légèrement différentes (ces échantillons sont labelés SRR1, SRR2, SRR3, and SRR4). Lignes bleues en tiret : courbes de dispersion pour seulement les modes antisymétriques (A). Lignes rouges en tiret : courbes de dispersion pour seulement les modes symétriques (S). Les courbes de dispersion entières pour tous les SRRs sont représentées en noir. Notons une caractéristique atypique pour la courbe de dispersion associée aux modes antisymétriques pour SRR4. (b) Courbes de dispersion obtenues à partir des simulations BEM dans le régime retardé pour un SRR symétrique (ligne noire) et une nanoantenne (ligne noire en tiret).*

Les spectres EELS acquis en H_1 et H_2 montrent un pic autour de 2.72 eV (mode P) [voir Fig. 11.1 (b)]. La distribution spatiale du signal EELS correspondant à ce mode est localisée entre les pattes du SRR et son amplitude diminue très rapidement quand on s'éloigne du bord du SRR (le signal tombe à zero au-delà de H_2) [voir Fig. 11.6 (a)]. Les premiers résultats que nous avions obtenus avaient été réalisés en utilisant 5 itérations dans l'étape de déconvolution des spectres. Le mode P avait déjà été identifié à 2.72 eV mais le signal EELS était distribué partout entre les pattes du SRR [voir Fig. 11.6 (b)]. Avec 10 itérations (correspondant aux résultats présentés ici et permettant d'observer le mode magnétique sans détériorer les spectres), le mode P est encore présent mais avec une distribution spatiale beaucoup moins riche et plus localisée près du bord du SRR. Contrairement aux modes A et S, le mode

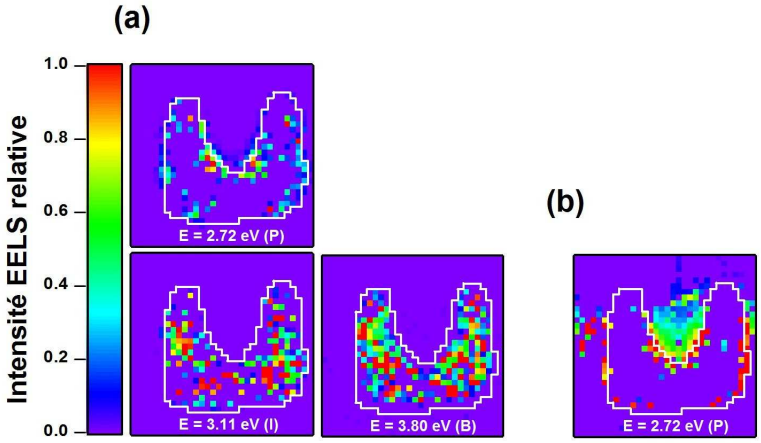


FIGURE 11.6 – *(a) Cartes d'intensité des résonances supplémentaires que nous avons détectées pour l'échantillon SRR1. En (b), nous montrons le signal EELS obtenu pour le mode P à partir des spectres déconvolués avec 5 itérations au lieu de 10 utilisées pour toutes les autres cartes. Pour (a), le rapport entre les maxima comparé avec A_1 est (ordonné par ordre croissant d'énergie des plasmons) : 1.7/0.3/0.5/.*

P n'a pas pu être reproduit par nos simulations numériques mais a été détecté sur les quatre SRRs que nous avons étudiés (voir Fig. 11.7, Fig. 11.9 et Fig. 11.11). Le mode P a été détecté autour de 2.47 eV pour SRR2, autour de 2.58 eV pour SRR3 et autour de 2.49 eV pour SRR4 et contrairement aux autres modes, il semble très sensible à la déconvolution. En conséquence, il n'est pas raisonnable d'essayer de lui trouver une interprétation physique. Une étude sans déconvolution, c'est-à-dire à l'aide d'un monochromateur serait indiquée pour trancher sur l'existence de ce mode.

Un mode supplémentaire autour de 3.11 eV (mode I) a aussi été identifié [voir Fig. 11.1 (b)]. Sur les échantillons pour lesquels le mode I a été détecté (SRR1, SRR2 et SRR4), ce mode précède toujours le mode de volume à 3.80 eV (nous reparlerons de ce mode plus loin) et correspond à l'excitation d'un plasmon de surface à très grand vecteur d'onde. Contrairement aux modes A et S, la distribution spatiale du mode I recouvre quasiment toute la surface du SRR et ne montre pas de maxima particuliers qui seraient localisés sur certaines zones de l'échantillon. Il est probable que la distance entre ces maxima soit en fait trop petite pour que nous puissions résoudre spatialement ce mode. Nous avons remarqué aussi la présence de plusieurs pics dans les spectres EELS de plus en plus nombreux autour du mode I correspondant à une augmentation de la densité d'états de la particule autour de ce mode. L'origine de tous ces pics et en particulier celui du mode I peut s'expliquer

simplement en remarquant qu'à ces hautes énergie et donc à des vecteurs d'onde très grands, les électrons incidents qui sondent la particule ne sont plus sensibles à la courbure locale du SRR ainsi qu'aux détails de l'échantillon et le signal EELS devient presque identique à celui qu'on observerait en étudiant un film mince à très grand vecteur d'onde ou bien une interface planaire séparant deux milieux semi-infinis. La courbe de dispersion pour un film mince (voir Fig. 2.7 dans le cas d'un modèle de Drude) montre en effet une augmentation de la densité d'états lorsqu'on s'approche de la valeur asymptotique $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$ (où ω_p est l'énergie plasma du matériau composant la particule). Le mode I correspond au mode de surface d'un film mince à très grand vecteur d'onde et l'augmentation de la densité d'états que nous avons observée autour de ce mode est due au fait que l'on s'approche de la valeur asymptotique ω_s correspondant à une courbe de dispersion presque horizontale. Notons ici que le mode I a été détecté autour de 3.05 eV pour SRR2 (voir Fig. 11.7) et autour de 3.10 eV pour SRR4 (voir Fig. 11.11) mais n'a pas été détecté pour SRR3.

Le pic détecté autour de 3.8 eV (mode B) correspond à l'excitation du plasmon de volume de la particule et sa position en énergie est indépendante de la forme de la particule mais ne dépend que de sa composition. Les cartes EELS correspondant à ce mode pour SRR2 (voir Fig. 11.8) et SRR4 (voir Fig. 11.12) montrent une décroissance du signal quand on s'approche des bords du SRR ce qui est une manifestation de l'effet begrenzung.

Nous avons finalement détecté un mode autour de 3.51 eV (mode "edge") seulement pour SRR3 (voir Fig. 11.9). Le signal EELS associé à ce mode est distribué tout autour du SRR et devient quasiment nul à l'intérieur [voir Fig. 11.10 (b)].

Notons que la similitude des spectres et des cartes EELS correspondant aux pics détectés pour les quatre échantillons étudiés, montrent que les résultats expérimentaux obtenus sont reproductibles et que la distribution spatiale des modes que nous avons résolus (en particulier A et S) est très peu influencée par des petits écarts dans la forme et les dimensions de l'échantillon.

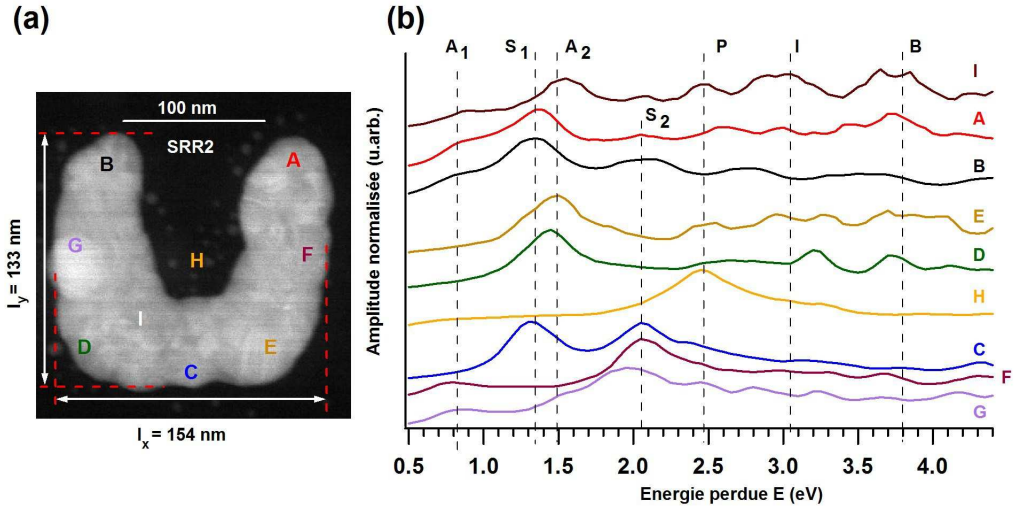


FIGURE 11.7 – *(a) Image HAADF de l'échantillon SRR2. (b) Spectres EELS obtenus après déconvolution des données brutes acquises aux positions A-I indiquées en (a). Chaque spectre a été normalisé à son amplitude maximum. Les spectres ont de plus été verticalement décalés pour plus de clarté.*

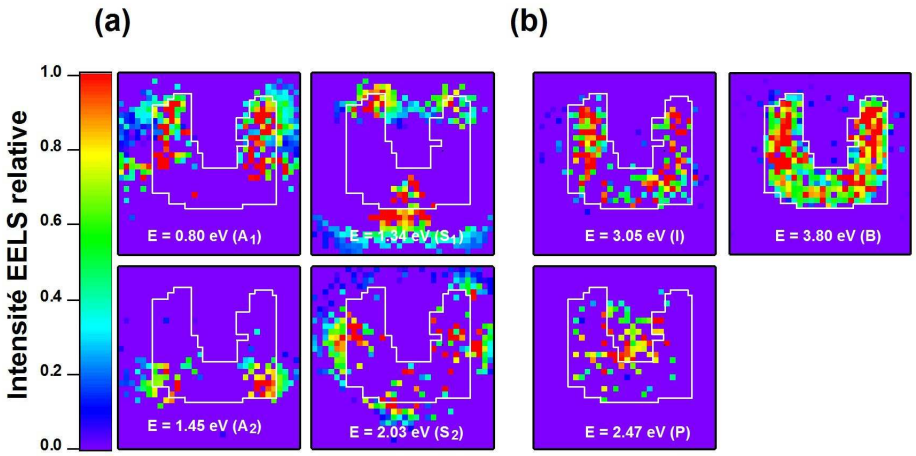


FIGURE 11.8 – *Cartes d'intensité des résonances qui ont été résolues pour l'échantillon SRR2. (a) Résonances associées aux modes de surface qui sont interprétables en terme d'ondes stationnaires plasmoniques. (b) Résonances supplémentaires de plus haute énergie que nous avons détéctées sur SRR2. Ces modes sont décrits dans la section 11.3. Le rapport entre les maxima comparé avec A_1 est (ordonné par ordre croissant d'énergie des plasmons) : 1/2.2/3.8/1.6/4.3/1.6/1.7.*

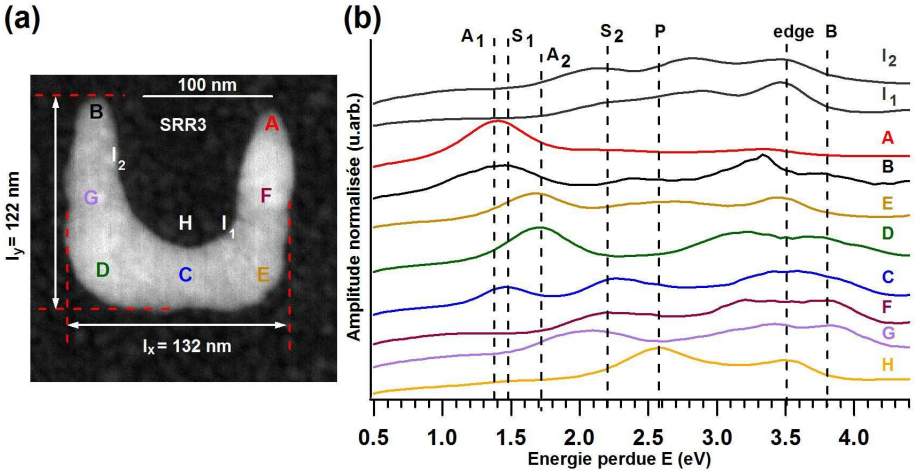


FIGURE 11.9 – *(a) Image HAADF de l'échantillon SRR3. (b) Spectres EELS obtenus après déconvolution des données brutes acquises aux positions A-H, I_1 et I_2 indiquées en (a). Chaque spectre a été normalisé à son amplitude maximum. Les spectres ont de plus été verticalement décalés pour plus de clarté.*

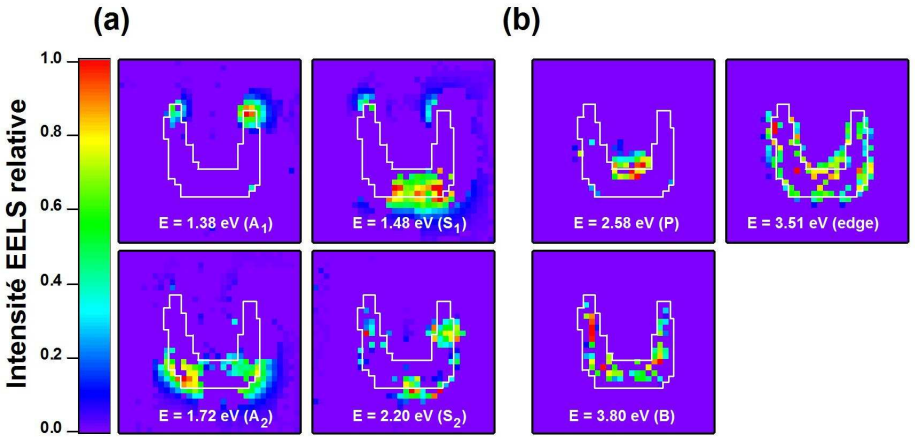


FIGURE 11.10 – *Cartes d'intensité des résonances qui ont été résolues pour l'échantillon SRR3. (a) Résonances associées aux modes de surface qui sont interprétables en terme d'ondes stationnaires plasmoniques. (b) Résonances supplémentaires de plus haute énergie que nous avons détéctées sur SRR3. Ces modes sont décrits dans la section 11.3. Le rapport entre les maxima comparé avec A_1 est (ordonné par ordre croissant d'énergie des plasmons) : 1/0.8/1.2/0.7/1.1/0.9/0.9.*

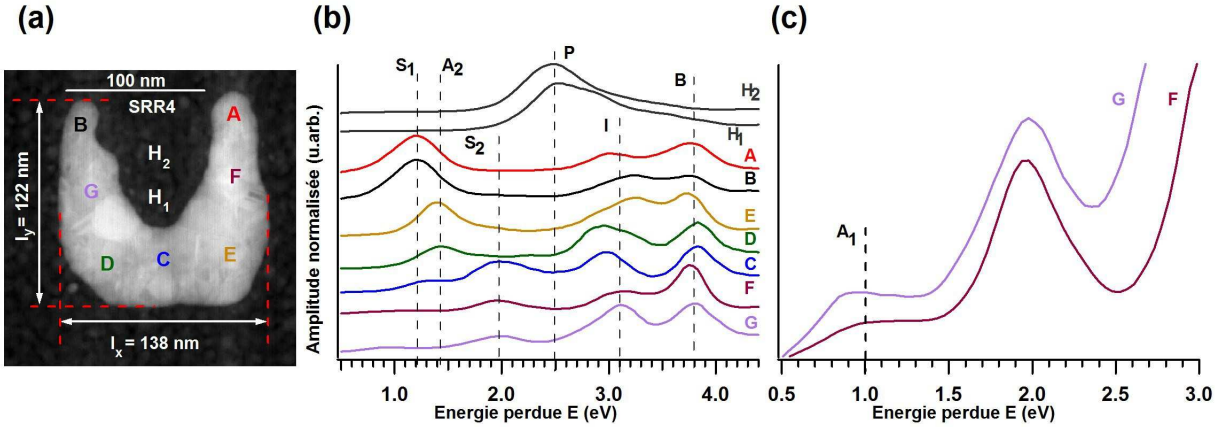


FIGURE 11.11 – *(a) Image HAADF de l'échantillon SRR4. (b) Spectres EELS obtenus après déconvolution des données brutes acquises aux positions A-G, H_1 et H_2 indiquées en (a). (c) Une autre échelle a été choisie pour les spectres acquis en F et G afin d'identifier plus clairement le mode magnétique très peu intense autour de 1.01 eV. Chaque spectre a été normalisé à son amplitude maximum. Les spectres ont de plus été verticalement décalés pour plus de clarté.*

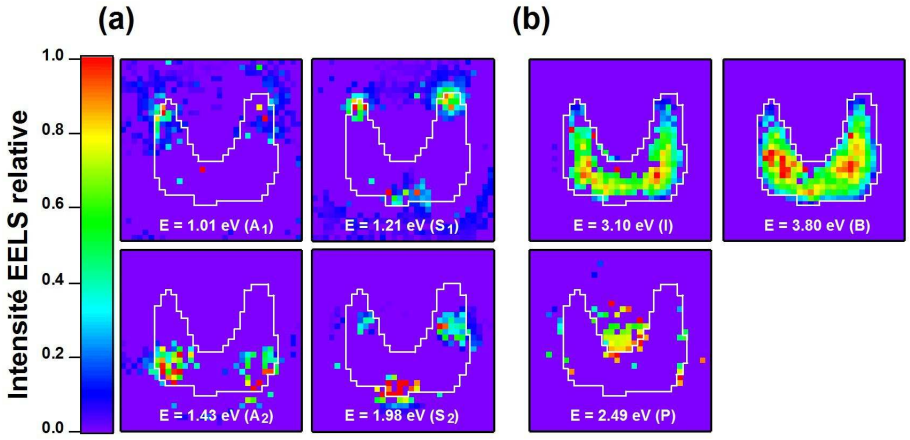


FIGURE 11.12 – *Cartes d'intensité des résonances qui ont été résolues pour l'échantillon SRR4. (a) Résonances associées aux modes de surface qui sont interprétables en terme d'ondes stationnaires plasmoniques. (b) Résonances supplémentaires de plus haute énergie que nous avons détéctées sur SRR4. Ces modes sont décrits dans la section 11.3. Le rapport entre les maxima comparé avec A_1 est (ordonné par ordre croissant d'énergie des plasmons) : 1/0.9/1/1.4/2.6/3.2/3.6.*

11.4 Conclusions

Nous avons étudié quatre petits SRRs de dimensions et de formes légèrement différentes fabriqués par une technique de lithographie électronique compatible avec une étude EELS. Cette étude nous a permis de détecter les premiers modes propres plasmons de surface et a montré que l'analyse de ces SRRs n'est pas aussi simple que pour de plus gros SRRs, bien décrits par la théorie des circuits électriques. La distribution spatiale des plasmons de surface dans les SRRs est similaire à celle d'une onde stationnaire d'une nanoantenne de même section et de même longueur, alors que la distribution spatiale du champ électrique est différente. Le couplage entre les deux pattes du SRR introduit un espacement en énergie différent entre les modes pris successivement, alors que la séparation en énergie entre les modes symétriques (modes S) d'une part et les modes antisymétriques (modes A) d'autre part d'une nanoantenne peut encore être maintenue dans un SRR. Ce travail, qui a permis de décrire complètement les premiers modes propres d'un SRR individuel, devrait donner des renseignements utiles sur les métamatériaux constitués par ces SRRs. Par ailleurs, les développements expérimentaux et numériques que nous avons proposés peuvent être maintenant étendus à toutes les structures fabriquées par lithographie électronique, ouvrant ainsi la voie à une caractérisation entière du champ proche d'un vaste ensemble de métamatériaux. Rappelons aussi qu'il a été nécessaire de déconvoluer les spectres afin d'augmenter à la fois la résolution en énergie et le rapport signal sur fond et ainsi détecter plus clairement les pics qui apparaissent dans les spectres EELS (en particulier le mode magnétique très proche du pic de perte nulle et d'amplitude très faible). Le dispositif expérimental utilisé (microscope, spectromètre...) pourrait être éventuellement amélioré en utilisant un microscope muni d'un monochromateur permettant d'éviter les effets de polychromaticité qui nécessitent une déconvolution des spectres après acquisition des données. Cela aurait pour conséquence une augmentation de la résolution en énergie et donc une meilleure détection des pics de faible amplitude et proches du pic de perte nulle sans avoir à déconvoluer les spectres.

Quatrième partie

EELS, SNOM et LDOS : une décomposition modale

Chapitre 12

Quelques problèmes autour de la EMLDOS plasmonique

> Je n'aime pas être chez moi. A tel point que lorsque je vais chez quelqu'un et qu'il me dit : "Vous êtes ici chez vous", je rentre chez moi !
>
> Raymond Devos

Dans les dix dernières années, il y a eu des progrès spectaculaires en nanooptique, qui décrit la lumière visible à l'échelle du nanomètre ainsi qu'en nanoplasmonique, qui décrit les plasmons dans les nanoobjets. Ces améliorations ont bénéficié de la conception des nanoobjets imaginés pour des applications ciblées tels que les nanofils photoniques, les nanoparticules plasmoniques ou les "quantum dots" semi-conducteurs, mais aussi du développement de nouveaux types de microscopie et/ou de spectroscopie avec une résolution spatiale bien en dessous de la longueur d'onde du rayonnement utilisé dans l'expérience. On peut citer par exemple le développement des microscopies optiques de champ proche (Scanning Near Optical Microscope, SNOM) qui existent sous différentes formes [109], le PSTM [110], la cathodoluminescence (CL) [111, 112], la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) [113, 114, 115] et la microscopie par émission photoélectrique (PEEM) [5]. Il est très intéressant de noter que lorsque ces techniques sont appliquées à des structures photoniques ou plasmoniques, la grandeur mesurée est liée aux modes propres de ces structures. Plus précisément, il est montré depuis longtemps que le signal SNOM est directement lié à la densité locale d'états électromagnétiques (EMLDOS) [116]. Une telle relation a aussi été étendue dans le cas de structures plasmoniques en SNOM et en PSTM [58] et après pour l'EELS et la CL [117]. La forme générale de la EMLDOS est donnée par la partie imaginaire de la dyade de Green pour le champ

électrique, dérivée à partir des équations de Maxwell. Une telle définition est très efficace mais agit comme une "boîte noire". En effet, on peut obtenir la EMLDOS sans vraiment s'intéresser à la physique sous-jacente. Dans le cas de structures photoniques, et en oubliant la partie magnétique qui joue un rôle négligeable au-delà de la région infra-rouge [58], la EMLDOS a une définition très intuitive [116, 118] : en chaque point de l'espace, pour une énergie propre donnée et une polarisation donnée du champ électrique, elle est donnée par le module au carré du champ électrique propre associé le long de la direction de polarisation. Autrement dit, la EMLDOS est la somme sur tous les modes, chacun associé à une énergie bien définie, du module au carré du champ électrique propre pondéré par une distribution de Dirac piquée à l'énergie propre. Telle quelle, la EMLDOS à une énergie donnée reflète les variations spatiales de l'excitation considérée de la même façon que la densité locale d'états électroniques qui apparaît en physique du solide pour les fonctions d'onde. Expérimentalement, les cartes filtrées en énergie enregistrées par diverses techniques semblent bien reproduire l'oscillation des ondes plasmoniques [114]. En même temps, la théorie prédit une relation directe entre la EMLDOS ou les quantités qui lui sont liées et les expériences (SNOM...) réalisées sur des structures photoniques quelque soit la nature des modes sous-jacents (plasmons, photons, plasmons-polariton...). Il semble donc évident à première vue d'étendre une telle interprétation aux systèmes plasmoniques. Cependant, il est utile de s'interroger sur le sens de la EMLDOS pour un système dissipatif telle qu'une particule métallique qui sous-tend des ondes plasmoniques. Plus généralement, on peut se demander quelle est la signification et la définition des états propres pour de tels systèmes. D'autre part, beaucoup de grandeurs électromagnétiques (module, phase...) peuvent maintenant être mesurées à des échelles sous-longueur d'onde sur des nanoobjets métalliques, mais la relation entre ces grandeurs et les plasmons n'est pas encore fermement établie [27]. Par ailleurs, le lien qui existe entre les charges propres, qui donnent probablement la meilleure définition des modes propres plasmoniques, et les champs propres qui sont mesurés expérimentalement vaut la peine d'être étudié dans le cas des plasmons. En effet, dans le cas photonique, les observables (les champs électrique et magnétique) sont directement les quantités d'intérêt ce qui n'est pas le cas pour les plasmons. La définition précise des modes propres plasmoniques pour des systèmes dissipatifs doit être donnée et la décomposition modale de la EMLDOS, de la fonction de Green et de la dyade de Green ainsi que le lien qui existe entre les modes propres et les

mesures expérimentales doivent être compris, en particulier le comptage des modes dans le cas dissipatif est tout sauf trivial.

Ces problèmes ont déjà été traités en partie dans le passé, initialement dans le contexte de l'EELS. Ouyang et Isaacson [28] ont d'abord proposé une décomposition modale de l'EELS résolue spatialement dans l'approximation non retardée et dans le cadre du continuum diélectrique local pour un système composé de seulement deux types de matériaux décrits par une permittivité diélectrique arbitraire. Ils ont montré que les charges propres de surface sont solution d'une équation intégrale dérivée de l'équation de Poisson complétée par les conditions de continuité des champs à la traversée de l'interface entre les deux milieux. Le fait intéressant est que les valeurs propres de l'équation obtenue ne sont ni des énergies ni des fréquences. Plus tard, García de Abajo et Aizpurua [29] ont développé un outil numérique (implémentation de la méthode des éléments finis frontière, BEM) pour traiter le cas d'un nombre arbitraire de milieux. Aizpurua *et al* [30] ont ensuite utilisé cet outil pour décrire plusieurs géométries sondées en EELS (coins, interfaces...) et ont interprété les résultats en terme de modes propres ayant une énergie bien définie. F. J. García de Abajo *et al* ont ensuite étendu leur outil au cas relativiste [31]. A cause de la nature complexe de la théorie relativiste, les modes propres étaient plus difficiles à saisir. Dans les travaux [29, 30], il avait déjà été noté que dans le cas des simulations EELS réalisées dans l'approximation non retardée, les modes propres ne dépendaient pas directement de l'énergie, mais des différentes permittivités diélectriques et que le signal EELS ne dépendait que du rapport des dimensions de la nanostructure étudiée et pas de ses dimensions absolues. Plus tard, Fredkin et Mayergoyz [34] ont noté que cette propriété était due à celle des modes propres dans le cas non retardé et pas de la théorie de l'EELS elle-même. Formellement, la décomposition modale du signal EELS pourrait par conséquent être faite en ne faisant intervenir que la géométrie de la structure sans faire intervenir ses dimensions réelles ni explicitement une dépendance en énergie ou les détails des permittivités diélectriques des matériaux sous-jacents. Cela avait été utilisé comme un moyen intéressant pour résoudre formellement un problème EELS pour une géométrie donnée, sans avoir à résoudre les équations à toutes les énergies et avec le même effort numérique pour des permittivités arbitraires [29, 31]. Le fait intéressant est que la nature imaginaire des permittivités (due à la dissipation dans les milieux) semble ne pas affecter cette décomposition modale. Hohenester et Krenn [35] ont utilisé l'outil de García de

Abajo en donnant une forme explicite aux permittivités en terme d'énergie (modèle de Drude) afin de discuter les modes propres dans des structures ayant des formes arbitraires et ont proposé après une décomposition modale partielle de la fonction de Green pour le potentiel [73]. Plus tard, Fredkin et Mayergoyz ont montré que les solutions de l'équation intégrale mentionnée plus haut peut être vue comme formant une base bi-orthogonale composée par des charges propres et des dipôles propres distribués à la surface de la particule [34] (la bi-orthogonalité entre les charges propres de surface seulement avait déjà été démontrée par Ouyang et Isaacson [28]). Pour des raisons légèrement différentes, d'autres solutions d'une équation aux valeurs propres similaire mais valide pour le potentiel plutôt que pour les charges et où les conditions aux limites n'étaient pas explicitement prises en compte, ont été données par Stockmann *et al* [32, 33] dans l'approximation non retardée. Dans ces travaux, une décomposition modale de la fonction de Green pour le potentiel est donnée avec une dépendance explicite en énergie en terme de modes propres indépendants de la nature des matériaux. Par conséquent, différents points de vue du même problème ont été discutés dans les dix dernières années, mais aucune théorie générique n'a encore émergé. En particulier, il n'existe aucun modèle sur la décomposition modale de la EMLDOS et le lien entre les différentes approches (différentes équations aux valeurs propres pour le même problème, différentes fonctions de Green, différentes fonctions propres dont certaines sont orthogonales alors que d'autres ne le sont pas. . .) n'a pas encore été donné. De plus, le résultat surprenant concernant le fait que les modes propres peuvent être définis quelque soit la permittivité diélectrique des matériaux, en particulier dans le cas des métaux dissipatifs ou des semi-conducteurs, n'a pas encore été clairement discuté.

Dans la suite, nous proposons une théorie générale des modes propres électrostatiques pour un système à deux corps. Nous montrerons que les modes propres sont des charges et des dipôles de surface indépendants de l'énergie et de la nature des milieux mais dépendants seulement de la forme de la particule, d'où le nom de *modes propres géométriques* que nous leur avons donné. La dépendance en énergie sera obtenue en imposant une dispersion en énergie des permittivités diélectriques des matériaux sous-jacents. Une fonction de Green géométrique pour les charges et les dipôles de surface, indépendante de l'énergie et invariante d'échelle, sera définie. Comme nous le verrons plus loin, cette fonction de Green a des pôles dans le plan

complexe, que nous identifierons aux modes propres géométriques de la particule, et qui sont parfaitement bien définis pour des matériaux arbitraires et en particulier dans le cas où leur permittivité est complexe. Basé sur cette définition, nous décrirons et ferons le lien avec les précédentes théories et nous déduirons quelques quantités d'intérêt comme la EMLDOS. Des exemples d'application de cette théorie seront donnés afin de comprendre les résultats expérimentaux. Finalement, nous décrirons dans ce formalisme la perte de cohérence spatiale des modes géométriques en présence de permittivités complexes. Dans la suite, nous utiliserons le système d'unité CGS (gaussien) pour décrire les champs électromagnétiques et les unités atomiques ($\hbar = e = m = 1$). Par ailleurs, les calculs seront effectués dans l'espace des fréquences angulaires.

Chapitre 13

Modes propres géométriques

Rien, ce n'est pas rien ! La preuve, c'est que l'on peut le soustraire. Exemple : rien moins rien = moins que rien !

Raymond Devos

13.1 Définition des modes propres géométriques

Considérons une particule de volume Ω constituée d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongée dans un milieu également homogène, infini et de permittivité $\epsilon_2(\omega)$. Soit une charge test voyageant toujours à l'extérieur (trajectoire non pénétrante) ou passant à l'intérieur de la particule (trajectoire pénétrante) (voir Fig. 13.1) et notons $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)$ la densité volumique de charges associée à la charge test [1]. Dans l'approximation non retardée ($c \to \infty$), le potentiel total induit à l'extérieur de la particule peut s'écrire sous la forme [29] (voir aussi la section 4.6)

$$\phi(\boldsymbol{r},\omega) = \phi^{\infty}(\boldsymbol{r},\omega) + \phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega), \tag{13.1}$$

où

$$\phi^{\infty}(\boldsymbol{r},\omega) = \int d\boldsymbol{r}' \; \frac{\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega)}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} \tag{13.2}$$

1. Il n'est pas nécessaire ici de préciser l'expression de $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)$ qui pourrait être totalement arbitraire. Dans le cas particulier où la charge test (de charge Z) voyage en ligne droite selon l'axe Oz à vitesse $\boldsymbol{v}$ constante et suivant la trajectoire $\boldsymbol{r}_e(t) = (\boldsymbol{R}_0, z = vt)$ où $\boldsymbol{R}_0 = (x_0, y_0)$ est le paramètre d'impact de la charge (ce qui est le cas par exemple dans une expérience EELS où la charge test est un électron), la densité de charges est donnée dans l'espace des fréquences par : $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega) = Z\frac{1}{v}\delta(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_0)e^{i\omega z/v}$.

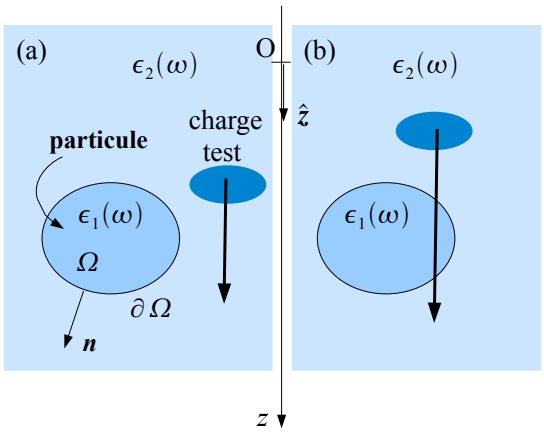


FIGURE 13.1 – *On considère une particule de forme arbitraire en présence d'une charge test dont la trajectoire est soit non pénétrante (a) ou pénétrante (b).* $\hat{\boldsymbol{z}}$ *est un vecteur directeur porté par l'axe* Oz *et* $\boldsymbol{n}$ *est un vecteur normal à la surface de la particule dirigé vers l'extérieur.*

est le potentiel écranté qui serait créé par $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)$ dans le milieu en l'absence de particule et

$$\phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma(\boldsymbol{s},\omega)}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|} \tag{13.3}$$

est le potentiel induit dû à la présence de la particule seulement et $\sigma(\boldsymbol{s},\omega)$ est la densité de charges induite à la surface de la particule.

Nous avons montré dans la section 4.6 que $\sigma(\boldsymbol{s},\omega)$ est solution de l'équation de Fredholm de seconde espèce

$$2\pi\lambda(\omega)\sigma(\boldsymbol{s},\omega) = \boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{\infty}(\boldsymbol{s},\omega) + PP\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma(\boldsymbol{s}',\omega), \tag{13.4}$$

où

$$\lambda(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)} \tag{13.5}$$

et

$$F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = \boldsymbol{n}\cdot\nabla\left(\frac{1}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|}\right) = -\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^3}. \tag{13.6}$$

Les oscillations libres du système (modes propres) sont obtenues en annulant le

terme source de (13.4) [2]

$$\boxed{2\pi\lambda_i\sigma^i(\boldsymbol{s}) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma^i(\boldsymbol{s}')}, \tag{13.7}$$

où les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ vérifient la propriété d'orthogonalité [67]

$$\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})\sigma^j(\boldsymbol{s}')^*}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|} = \delta_{ij}. \tag{13.8}$$

Pour des particules de forme arbitraire, le noyau $F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')$ n'est en général pas symétrique et donc l'opérateur intégral qui apparaît dans (13.7) n'est pas hermitique. Néanmoins, on peut montrer que toutes les valeurs propres λ_i sont réelles [67] et que de plus $|\lambda_i| < 1, \forall i$. L'équation (13.7) est invariante d'échelle vis-à-vis des dimensions de la particule. Cette équation est de plus indépendante de la nature des milieux sous-jacents mais dépend juste de la forme de la particule. Cela est dû au fait que la fonction de Green pour le potentiel dans chaque milieu [3] est indépendante des permittivités dans l'approximation non retardée dans laquelle nous nous sommes placés : par conséquent les modes propres $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ peuvent être définis quelque soit la permittivité diélectrique des matériaux (dissipation, présence de transitions interbandes...) et en particulier dans le cas des métaux dissipatifs (pour lesquels $\Im\left[\epsilon_{1,2}(\omega) \neq 0\right]$) ou les semi-conducteurs. Il est remarquable de constater aussi que les valeurs propres λ_i de cette équation ne sont pas les énergies mais des quantités sans dimension qui ne dépendent aussi que de la forme de la particule et pas des détails des permittivités. Pour les raisons évoquées plus haut, nous appellerons *modes propres géométriques* les solutions de l'équation (13.7). Ces solutions correspondent aux excitations de surface propres de la particule et sont bien définies quelque soit la nature du milieu constituant la particule et en particulier dans le cas de milieu dissipatif, ce qui n'est pas le cas des modes propres photoniques (auquel on associe une énergie propre) que l'on rencontre en photonique et qui sont dérivés à partir de l'équation de Helmholtz dans le régime retardé.

2. Formellement, l'intégrale est définie au sens de la valeur principale de Cauchy mais par souci de simplicité d'écriture, nous n'indiquerons plus le symbole PP dans les équations. Numériquement, cette intégrale peut être évaluée, comme nous l'avons fait, partout sauf en $\boldsymbol{s} = \boldsymbol{s}'$ pour "simuler" la valeur principale de Cauchy.

3. Nous parlons ici de la fonction de Green associée à l'opérateur de Laplace qui s'annule à l'infini : $G_0(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|) = 1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$.

13.2 Formulation duale du BEM indirect

Si la surface de la particule n'est pas régulière, alors $\sigma(\boldsymbol{s},\omega)$ pourrait présenter des singularités aux coins et sur les bords de la surface, ce qui aurait comme effet négatif d'affecter la précision des résultats numériques. Dans cette situation, la formulation duale peut être utilisée [72]. Dans cette formulation, nous introduisons un nouveau potentiel noté $\tilde{\phi}(\boldsymbol{r},\omega)$ dont le gradient donnerait le déplacement électrique (et non plus le champ électrique), c'est-à-dire tel que

$$\boldsymbol{D}(\boldsymbol{r},\omega) = -\nabla\tilde{\phi}(\boldsymbol{r},\omega). \tag{13.9}$$

Contrairement au potentiel $\phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega)$ qui peut être représenté par la densité de charges $\sigma(\boldsymbol{s},\omega)$, le potentiel $\tilde{\phi}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega)$ peut être représenté par un ensemble de dipôles distribués à la surface de la particule avec une densité de moment dipolaire $\tau(\boldsymbol{s},\omega)$

$$\tilde{\phi}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \boldsymbol{n}\cdot\nabla\left(\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}\right)\tau(\boldsymbol{s},\omega). \tag{13.10}$$

Dans la suite, nous appellerons *potentiel de double couche*[4] le potentiel associé au déplacement électrique et *potentiel de simple couche* celui associé au champ électrique.

Rappelons que le potentiel de simple couche $\phi(\boldsymbol{r},\omega)$ est continu à la traversée de la particule tandis que la composante normale du champ électrique $-\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{r},\omega)$ est discontinue à la traversée de la particule et la discontinuité est égale à la densité de charges $\sigma(\boldsymbol{s},\omega)$. Au contraire, le potentiel de double couche $\tilde{\phi}(\boldsymbol{r},\omega)$ est discontinu à la traversée de la particule et la discontinuité est égale à la densité de moment dipolaire $\tau(\boldsymbol{s},\omega)$ et la composante normale du déplacement électrique $-\boldsymbol{n}\cdot\nabla\tilde{\phi}(\boldsymbol{r},\omega)$ est continue à la traversée de la particule

4. Le potentiel de double couche créé par ces dipôles est celui créé par une surface S portant une densité surfacique de charges $\sigma(\boldsymbol{s},\omega)$ et une autre surface S' infiniment proche de S et portant, en regard de S, une densité de charges opposée. Si $d(\boldsymbol{s})$ est la distance entre ces deux couches au point $\boldsymbol{s}$, la densité de moment dipolaire $\tau(\boldsymbol{s},\omega)$ est par définition donnée par $\lim_{d(\boldsymbol{s},\omega)\to 0}\sigma(\boldsymbol{s},\omega)d(\boldsymbol{s}) = \tau(\boldsymbol{s},\omega)$ [38].

$$\boldsymbol{E}, \phi \ : \ \begin{cases} \phi^+(\boldsymbol{s},\omega) = \phi^-(\boldsymbol{s},\omega) \\ \boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^-(\boldsymbol{s},\omega) - \boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^+(\boldsymbol{s},\omega) = 4\pi\sigma(\boldsymbol{s},\omega) \end{cases} \tag{13.11}$$

et dans la formulation duale

$$\boldsymbol{D}, \tilde{\phi} \ : \ \begin{cases} \tilde{\phi}^-(\boldsymbol{s},\omega) - \tilde{\phi}^+(\boldsymbol{s},\omega) = 4\pi\tau(\boldsymbol{s},\omega) \\ \boldsymbol{n}\cdot\nabla\tilde{\phi}^-(\boldsymbol{s},\omega) = \boldsymbol{n}\cdot\nabla\tilde{\phi}^+(\boldsymbol{s},\omega). \end{cases} \tag{13.12}$$

En utilisant une méthode analogue à celle que nous avons utilisée dans la section 4.6 pour dériver l'équation (13.4) sur la densité de charges mais en introduisant le potentiel de double couche au lieu du potentiel de simple couche, on obtient l'équation intégrale sur la densité de moment dipolaire. On montre alors que les modes propres associés à la densité de moment dipolaire peuvent être obtenus à partir de l'équation (13.7) en échangeant les rôles $\boldsymbol{s}$ et $\boldsymbol{s}'$

$$\boxed{2\pi\lambda_i\tau^i(\boldsymbol{s}) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \ F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{s})\tau^i(\boldsymbol{s}')} \tag{13.13}$$

qui est l'équation duale de (13.7) avec [5]

$$F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{s}) = -\frac{\boldsymbol{n}'\cdot(\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}|^3} \tag{13.14}$$

et où les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ forment avec les $\tau^i(\boldsymbol{s})$ un ensemble bi-orthogonal [72]

$$\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s} \ \sigma^i(\boldsymbol{s})\tau^j(\boldsymbol{s}) = \delta_{ij}. \tag{13.15}$$

Les résultats précédents ont montré que nous pouvions définir des modes propres (charges et dipôles) distribués à la surface de la particule et qui sont indépendants de l'énergie et des détails de la permittivité diélectrique des milieux sous-jacents (particule et environnement) mais qui dépendent seulement de la forme de la particule. Le fait intéressant est que les valeurs propres associées à ces modes propres ne sont pas les énergies comme dans le cas "standard" mais des quantités réelles sans dimension qui ne dépendent, elles aussi, que de la forme de la particule. Ces modes propres "géométriques" sont par conséquent parfaitement bien définis quelque soit la permittivité des milieux mis en jeu et en particulier pour des métaux dissipatifs,

5. On fera attention en manipulant l'équation (13.13) car le vecteur normal $\boldsymbol{n}'$ est ici attaché au point courant $\boldsymbol{s}'$ et participe donc à l'intégrale de surface. Au contraire, dans l'équation (13.4), le vecteur normal $\boldsymbol{n}$ est attaché au point fixe $\boldsymbol{s}$ et ne participe pas à l'intégrale.

puisque la nature imaginaire de la permittivité (due à la dissipation) ne joue aucun rôle dans la définition de ces modes propres et des valeurs propres correspondantes. Ces modes propres géométriques semblent donc bien adaptés pour exprimer et interpréter facilement les grandeurs expérimentales d'intérêt telles que l'EELS ou le SNOM. Par ailleurs, la densité locale d'états électromagnétiques (EMLDOS) d'une particule s'interprète comme étant, en un point donné et à une énergie donnée, le nombre de modes propres électromagnétiques accessibles à la particule par unité d'énergie. Ces modes propres sont alors définis à partir de l'équation de Helmholtz (1.15). Cette interprétation marche très bien dans le cas de structures non dissipatives comme celles rencontrées en photonique puisque dans ce cas, chacun des modes propres (appelé aussi *mode propre photonique* ou *mode propre d'énergie* auquel on associe une énergie propre unique) est parfaitement bien défini [14]. Cette interprétation ne marche plus pour des structures dissipatives réelles comme celles rencontrées en plasmonique (métaux dissipatifs qui sous-tendent des ondes stationnaires plasmoniques...) puisque dans ce cas, ces modes propres dépendent de la nature du milieu constituant la particule et ne sont alors plus clairement définis. L'idée d'introduire les modes propres géométriques (indépendants de la nature des milieux mis en jeu) pour exprimer la EMLDOS plasmonique nous a ainsi permis de résoudre ce problème d'interprétation pour des structures plasmoniques dissipatives.

Dans le chapitre suivant, nous allons dériver différentes expressions de la fonction de Green scalaire et de la dyade de Green écrites en terme des modes propres géométriques ce qui nous permettra de dériver, pour la première fois, une expression universelle de la EMLDOS plasmonique mais aussi différentes expressions équivalentes de l'EELS et du SNOM sous forme d'une décomposition modale. Ces expressions nous serviront ensuite à interpréter les grandeurs électromagnétiques qui sont mesurées dans ces expériences.

Chapitre 14

Décompositions modales des fonctions de Green non retardées dans le formalisme du BEM indirect

La science consiste à passer d'un étonnement à un autre.

Aristote

14.1 Décompositions modales de la fonction de Green scalaire pour le potentiel électrostatique

Nous allons dériver ici différentes expressions de la fonction de Green pour le potentiel et de la dyade de Green pour le champ électrique, associées à la présence de la particule seulement [1], sous forme d'une décomposition modale écrite en terme des modes propres géométriques $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ et/ou $\tau^i(\boldsymbol{s})$ dans l'approximation non retardée. Ces expressions seront utilisées dans le chapitre 16 pour exprimer la probabilité de perte d'énergie des électrons (EELS) et le signal mesuré dans une expérience de microscopie optique de champ proche (SNOM) en terme des modes propres géométriques, ce qui nous permettra alors de préciser ce qui est mesuré dans ces expériences. Afin de vérifier la validité des expressions obtenues, nous avons déterminé,

1. La contribution supplémentaire à ajouter pour obtenir la fonction de Green totale sera toujours $G^{\text{bulk}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}$. Ce terme ne dépend pas de la forme de la particule et ne jouera aucun rôle dans la suite.

dans ce nouveau formalisme, l'expression de la fonction de Green pour le potentiel en présence d'une interface planaire infinie, d'une sphère ou d'un cylindre infini (voir l'annexe E). Les expressions de l'EELS (pour une interface planaire infinie) et du SNOM (pour une sphère et une interface planaire) ont aussi été dérivées à titre de vérification (voir l'annexe F). Une fonction de Green totalement nouvelle associée à l'équation BEM (13.4) sera introduite et exprimée en terme des modes propres géométriques. La fonction de Green obtenue sera utilisée ensuite dans le chapitre 15 pour définir la densité d'états géométriques d'une particule et qui aura la propriété de ne pas faire intervenir explicitement l'énergie ni les permittivités diélectriques des milieux sous-jacents. En complément, la dyade de Green pour le champ électrique, écrite en terme des modes propres géométriques, sera utilisée pour obtenir la densité d'états photoniques (EMLDOS) de la particule que nous obtiendrons, comme on le fait habituellement, en prenant la partie imaginaire de la dyade de Green. Nous vérifierons ensuite dans le cas général que la quantité ainsi définie s'identifie bien à la EMLDOS de la particule sans préciser de modèle particulier pour les permittivités.

14.1.1 Décomposition modale en $\phi\phi^*$

Considérons l'équation de Poisson pour le potentiel en présence d'une densité volumique de charges arbitraire

$$\nabla \left[\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)\nabla\phi(\boldsymbol{r},\omega)\right] = -4\pi\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega), \tag{14.1}$$

que l'on peut encore écrire à l'extérieur et à l'intérieur de la particule

$$\nabla^2\phi(\boldsymbol{r},\omega) = -4\pi\frac{\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)}{\epsilon(\boldsymbol{r},\omega)} \tag{14.2}$$

où

$$\epsilon(\boldsymbol{r},\omega) = \begin{cases} \epsilon_1(\omega) & \text{si } \boldsymbol{r} \in \text{milieu 1 (particule)} \\ \epsilon_2(\omega) & \text{si } \boldsymbol{r} \in \text{milieu 2 (environnement).} \end{cases} \tag{14.3}$$

La solution de l'équation de Poisson, peut s'exprimer en terme de la fonction de Green pour le potentiel en utilisant la relation (voir l'annexe A)

$$\phi(\boldsymbol{r},\omega) = \int d\boldsymbol{r}'\ \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega)G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega), \tag{14.4}$$

où la fonction de Green G est définie formellement dans chaque région par l'équation

$$\nabla^2 G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \frac{-4\pi}{\epsilon(\boldsymbol{r}, \omega)} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'). \tag{14.5}$$

Dans chaque région, le potentiel total est la superposition du potentiel (écranté) qui serait créé dans la région si elle était infinie ϕ^∞ (contribution de volume) et du potentiel dû seulement à la présence de l'interface qui sépare la particule de son environnement ϕ^{bound} (contribution de surface) (voir la section 4.6)

$$\phi(\boldsymbol{r}, \omega) = \phi^\infty(\boldsymbol{r}, \omega) + \phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \omega), \tag{14.6}$$

avec

$$\phi^\infty(\boldsymbol{r}, \omega) = \int d\boldsymbol{r}' \frac{\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}', \omega)}{\epsilon(\boldsymbol{r}', \omega)|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} \tag{14.7}$$

et

$$\phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \omega) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s} \, \frac{\sigma(\boldsymbol{s}, \omega)}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{s}|}, \tag{14.8}$$

où $\sigma(\boldsymbol{s}, \omega)$ est la densité de charges induite à la surface de la particule. L'expression (14.6) implique que la fonction de Green totale est elle aussi la somme d'une contribution volumique G^{bulk}, indépendante de la forme de la particule et d'une contribution surfacique G^{bound} due seulement à la présence de l'interface entre la particule et son environnement et qui dépend de la forme de la particule

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = G^{\text{bulk}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) + G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega). \tag{14.9}$$

L'expression de G^{bulk} est facile à obtenir par identification avec (14.7)

$$G^{\text{bulk}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}', \omega)|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}. \tag{14.10}$$

L'expression de G^{bound} est cependant plus difficile à obtenir puisque contrairement à ϕ^∞, le potentiel ϕ^{bound} n'est pas écrit explicitement en fonction de ρ^{ext} mais en fonction de la densité de charges à la surface de la particule. L'astuce que nous allons utiliser pour obtenir l'expression de G^{bound} pour une particule de forme quelconque est d'écrire formellement ϕ^{bound} sous la forme

$$\phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega) = \int d\boldsymbol{r}'\ \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega) G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega), \tag{14.11}$$

en utilisant la formulation indirecte du BEM dans l'approximation non retardée [29] puis en identifiant ensuite G^{bound} dans l'expression obtenue [2].

La solution de l'équation (13.4) peut s'exprimer formellement comme une combinaison linéaire des modes propres géométriques $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ de la particule sous la forme [29]

$$\sigma(\boldsymbol{s},\omega) = \sum_{i,\mu=1,2} \frac{f_{i\mu}(\omega)}{2\pi\epsilon_\mu(\omega)[\lambda(\omega)-\lambda_i]}\sigma^i(\boldsymbol{s}), \tag{14.12}$$

où les coefficients $f_{i\mu}(\omega)$ sont définis par l'expansion du terme source en terme des modes propres géométriques

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{\infty}(\boldsymbol{s},\omega) = \sum_{i,\mu=1,2} \frac{1}{\epsilon_\mu(\omega)} f_{i\mu}(\omega)\sigma^i(\boldsymbol{s}). \tag{14.13}$$

En utilisant la propriété d'orthogonalité (13.8) entre les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ ainsi que l'expression (13.2), nous obtenons

$$\sum_{\mu=1,2} \frac{1}{\epsilon_\mu(\omega)} f_{i\mu}(\omega) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}''\ \boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\phi^{\infty}(\boldsymbol{s}',\omega)\frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}'')^*}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|}, \tag{14.14}$$

c'est-à-dire

$$f_{i\mu}(\omega) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}''\ \boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\phi^{\text{ext}}_{\mu}(\boldsymbol{s}',\omega)\frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}'')^*}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|}, \tag{14.15}$$

où

2. Il est facile d'obtenir une expression de la fonction de Green pour le potentiel en présence d'une particule symétrique. Il suffit d'exprimer la fonction de Green dans chaque région dans une base de fonctions adaptées à la symétrie de la particule (ondes planes pour une interface planaire infinie, harmoniques sphériques pour une sphère, fonctions de Bessel pour un cylindre infini...) puis d'utiliser les conditions de continuité de G et de $\epsilon\ \boldsymbol{n}\cdot\nabla G$ à la traversée de l'interface. Les expressions obtenues pour les symétries citées précédemment sont dérivées en détail dans l'annexe C de ce manuscrit. Le formalisme que nous proposons ici sera valable pour une particule de forme quelconque et les fonctions de Green obtenues ou toutes les grandeurs dérivées (EELS, SNOM, LDOS...) pourront être calculées numériquement en terme des modes propres géométriques dépendants seulement de la forme de la particule.

$$\phi_\mu^{\text{ext}}(\boldsymbol{s},\omega) = \int_{\Omega_\mu} d\boldsymbol{r}'\ \frac{\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega)}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}'|} \tag{14.16}$$

est le potentiel direct (non écranté) créé par la densité volumique de charges extérieure dans le milieu μ ($\mu = 1, 2$) [3]. En insérant (14.16) dans (14.15), on obtient

$$f_{i\mu}(\omega) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'' \int_{\Omega_\mu} d\boldsymbol{r}'\ \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega) F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{r}') \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}'')^*}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|}, \tag{14.17}$$

où nous avons posé $F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{r}') = \boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\left(\frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{r}'|}\right)$ puis

$$\sigma(\boldsymbol{s},\omega) = \frac{1}{2\pi}\sum_{i,\mu} \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{\epsilon_\mu(\omega)[\lambda(\omega)-\lambda_i]} \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'' \int_{\Omega_\mu} d\boldsymbol{r}'\ \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega) F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{r}') \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}'')^*}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|} \tag{14.18}$$

d'où

$$\phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma(\boldsymbol{s},\omega)}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}|} \tag{14.19}$$

$$= \frac{1}{2\pi}\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \frac{1}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}|}\sum_{i,\mu}\frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{\epsilon_\mu(\omega)[\lambda(\omega)-\lambda_i]} \times \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'' \int_{\Omega_\mu} d\boldsymbol{r}'\ \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega) F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{r}') \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}'')^*}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|}. \tag{14.20}$$

L'équation (14.20) peut aussi s'écrire sous la forme

$$\phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\omega) = \int d\boldsymbol{r}'\ \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega) G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega), \tag{14.21}$$

avec

$$G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}\sum_i \frac{\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}|}\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}''\ F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{r}')\frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}'')^*}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|}}{2\pi[\lambda(\omega)-\lambda_i]}. \tag{14.22}$$

En utilisant maintenant la propriété

3. La quantité $\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\phi^\infty(\boldsymbol{s}',\omega)$ représente la dérivée normale de $\phi^\infty(\boldsymbol{r},\omega)$ en $\boldsymbol{s}'$.

$$\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \ \frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|}F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{r}') = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \ \frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|}\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\left(\frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{r}'|}\right) \tag{14.23}$$

$$= \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \ \frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{r}'|}\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\left(\frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|}\right) \tag{14.24}$$

$$= \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \ \frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{r}'|}\left[F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{s}'') + 2\pi p\ \delta(\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}'')\right]$$

$$= \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \ \frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{r}'|}F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{s}'') + 2\pi p\ \frac{1}{|\boldsymbol{s}''-\boldsymbol{r}'|}, \tag{14.25}$$

où [4]

$$p = \begin{cases} 1 & \text{si } \boldsymbol{r}' \in \text{milieu 2 extérieur } (\epsilon_2) \\ -1 & \text{si } \boldsymbol{r}' \in \text{milieu 1 intérieur } (\epsilon_1). \end{cases} \tag{14.26}$$

le produit des deux dernières intégrales de surface qui apparaît dans (14.22) devient donc

$$\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'' \ F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{r}')\frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}'')^*}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|} = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'' \ F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{s}'')\frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}'')^*}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{r}'|}$$

$$+ 2\pi p \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'' \ \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}'')}{|\boldsymbol{s}''-\boldsymbol{r}'|} \tag{14.27}$$

$$= 2\pi p(1+p\lambda_i)\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \ \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}')^*}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{r}'|}, \tag{14.28}$$

où nous avons utilisé le conjugué de l'équation intégrale de Fredholm (13.7)

$$2\pi\lambda_i\sigma^i(\boldsymbol{s}')^* = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'' \ F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{s}'')\sigma^i(\boldsymbol{s}'')^*. \tag{14.29}$$

Finalement

4. Nous avons utilisé la notation abrégée, souvent rencontrée dans la littérature, qui consiste à écrire abusivement $\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\left(\frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|}\right)$ pour désigner la dérivée normale de $\frac{1}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{s}''|}$ en $\boldsymbol{r}'\to\boldsymbol{s}'$. Il faut faire attention ici à cause de la divergence qui apparaît lorsque $\boldsymbol{s}'=\boldsymbol{s}''$. Cette précaution revient à définir la dérivée normale au sens des distributions, c'est-à-dire à écrire que $\lim_{t\to 0^+}\boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\left(\frac{1}{|\boldsymbol{s}'\pm t\boldsymbol{n}'-\boldsymbol{s}''|}\right) = F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{s}'')\mp 2\pi\delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')$ où $F(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{s}'') = -\frac{\boldsymbol{n}'\cdot(\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}'')}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{s}''|^3}$ et à définir l'intégrale sur $\boldsymbol{s}'$ au sens de la valeur principale de Cauchy (de nouveau, par souci d'écriture, nous n'indiquerons pas explicitement qu'il s'agit d'une valeur principale de Cauchy) [29].

$$G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)=\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}\sum_i\frac{p(1+p\lambda_i)}{\lambda(\omega)-\lambda_i}\oint_{\partial\Omega}d\boldsymbol{s}\;\frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}|}\oint_{\partial\Omega}d\boldsymbol{s}'\;\frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}')^*}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{r}'|} \tag{14.30}$$

soit

$$\boxed{G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)=\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}\sum_i\frac{p(1+p\lambda_i)}{\lambda(\omega)-\lambda_i}\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}')^*}, \tag{14.31}$$

où

$$\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})=\oint_{\partial\Omega}d\boldsymbol{s}\;\frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}|} \tag{14.32}$$

est le potentiel créé au point $\boldsymbol{r}$ par le mode propre géométrique (densité de charges propre) $\sigma^i(\boldsymbol{s})$.

La décomposition modale (14.31) est similaire à une décomposition modale standard qui apparait généralement en physique (où la variable d'intérêt est l'énergie) et que l'on peut écrire de façon générique

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)=\sum_i\frac{\Psi^i(\boldsymbol{r})\Psi^i(\boldsymbol{r}')^*}{\omega-\omega_i}, \tag{14.33}$$

où $\Psi^i(\boldsymbol{r})$ est un état propre et ω_i est l'énergie propre associée, mais avec cependant quelques différences : les énergies propres ω_i (qui sont les pôles de la fonction de Green) sont remplacées par des quantités réelles sans dimension $2\pi\lambda_i$. Par ailleurs, l'énergie ω également réelle est remplacée par la quantité généralement complexe $2\pi\lambda$. Un préfacteur dépendant des variables spatiales, du mode propre i, de l'énergie et de la nature des milieux apparaît devant les potentiels : $2\pi p(1+p\lambda_i)/\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)$ alors que ce préfacteur est absent dans le cas standard. La correspondance avec une

décomposition modale standard est résumée synthétiquement par

$$\begin{cases} \omega \in \mathbb{R} & \leftrightarrow & 2\pi\lambda \in \mathbb{C} & \text{(14.34a)} \\ \omega_i \in \mathbb{R} & \leftrightarrow & 2\pi\lambda_i \in \mathbb{R} & \text{(14.34b)} \\ \Psi^i(\boldsymbol{r}) & \leftrightarrow & \phi^i(\boldsymbol{r}) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \dfrac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}|} & \text{(14.34c)} \\ 1 & \leftrightarrow & \dfrac{2\pi\ p(1+p\lambda_i)}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}. & \text{(14.34d)} \end{cases}$$

Une application de l'expression précédente pour le calcul de la fonction de Green scalaire en présence d'une interface planaire infinie, d'une sphère ou d'un cylindre infini est reportée en annexe E.

14.1.2 Décomposition modale en $\phi\tilde{\phi}$

Pour dériver l'expression (14.31), nous avons dû utiliser la propriété d'orthogonalité (13.8) entre les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ afin d'obtenir les coefficients $f_{i\mu}(\omega)$ de l'expansion du terme source qui apparaît dans (14.15). Il est bien sûr tout à fait possible aussi d'obtenir ces coefficients en utilisant la propriété de bi-orthogonalité (13.15) entre les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ et les $\tau^i(\boldsymbol{s})$. Dans ce cas, nous obtenons une autre expression equivalente de $G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$ en terme du potentiel de simple couche et du potentiel de double couche

$$G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \frac{1}{2\pi}\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}\sum_i \frac{1}{\lambda(\omega)-\lambda_i}\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}|}\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\left(\frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{r}'|}\right)\tau^i(\boldsymbol{s}') \tag{14.35}$$

soit

$$\boxed{G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \frac{1}{2\pi}\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}\sum_i \frac{\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})\tilde{\phi}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}')}{\lambda(\omega)-\lambda_i}}, \tag{14.36}$$

où

$$\tilde{\phi}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}') = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \boldsymbol{n}'\cdot\nabla'\left(\frac{1}{|\boldsymbol{s}'-\boldsymbol{r}'|}\right)\tau^i(\boldsymbol{s}') \tag{14.37}$$

est le potentiel de double couche créé en $\boldsymbol{r}'$ par la densité de moment dipolaire propre

$\tau^i(\boldsymbol{s}')$. Le résultat obtenu ici est compatible avec celui donné dans [73].

De nouveau, la décomposition modale que nous venons d'obtenir est similaire à une décomposition modale standard telle que celle donnée par (14.33) mais avec encore quelques différences : les énergies et les énergies propres réelles sont remplacées respectivement par les quantités sans dimension $2\pi\lambda \in \mathcal{C}$ et $2\pi\lambda_i\mathcal{R}$. Le complexe conjugué qui apparaît habituellement est remplacé ici par un mode propre dual (correspondant physiquement à un potentiel de double couche). Comme avant, un préfacteur : $1/\epsilon(\boldsymbol{r}', \omega)$ apparaît devant les potentiels qui dépend à la fois des variables d'espace, de l'énergie et de la nature des milieux mais contrairement à l'expression précédente, il ne dépend pas du mode i. La correspondance avec une décomposition modale standard est maintenant résumée synthétiquement par

$$\begin{cases} \omega \in \mathbb{R} & \leftrightarrow & 2\pi\lambda \in \mathbb{C} & \text{(14.38a)} \\ \omega_i \in \mathbb{R} & \leftrightarrow & 2\pi\lambda_i \in \mathbb{R} & \text{(14.38b)} \\ \Psi^i(\boldsymbol{r}) & \leftrightarrow & \phi^i(\boldsymbol{r}) = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \dfrac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}|} & \text{(14.38c)} \\ \Psi^i(\boldsymbol{r}')^* & \leftrightarrow & \tilde{\phi}^i(\boldsymbol{r}') = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \boldsymbol{n}\cdot\nabla\left(\dfrac{1}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}'|}\right)\tau^i(\boldsymbol{s}) & \text{(14.38d)} \\ 1 & \leftrightarrow & \dfrac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}', \omega)}. & \text{(14.38e)} \end{cases}$$

14.2 Décompositions modales de la dyade de Green pour le champ électrique

14.2.1 Décomposition modale en $\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{E}^*$

Nous allons maintenant exprimer la dyade de Green $\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)$ pour le champ électrique [5] en présence de la particule seulement en terme des modes propres géométriques $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ et/ou $\tau^i(\boldsymbol{s})$. De la même façon que la fonction de Green pour le potentiel permet d'exprimer le potentiel en fonction de la densité volumique de charges extérieure, la dyade de Green pour le champ électrique permet d'exprimer le champ électrique en fonction de la densité volumique de courants extérieure

5. Cette quantité est un tenseur de rang 3.

$\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}', \omega)$ associée au déplacement de la charge test extérieure [6]

$$\boldsymbol{E}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \omega) = -4\pi i\omega \int d\boldsymbol{r}' \, \overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) \boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}', \omega), \tag{14.39}$$

où de nouveau, nous avons utilisé le système d'unité CGS (gaussien). Dans l'approximation non retardée, la dyade de Green est obtenue rapidement à partir de la fonction de Green pour le potentiel en utilisant la relation [53]

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \frac{1}{4\pi\omega^2} \nabla\nabla' G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega). \tag{14.40}$$

En utilisant l'expression (14.31), on trouve (pour $\boldsymbol{r}' \in$ milieu 1 ou 2)

$$\boxed{\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \frac{1}{4\pi\epsilon(\boldsymbol{r}', \omega)} \frac{1}{\omega^2} \sum_i \frac{p(1 + p\lambda_i)}{\lambda(\omega) - \lambda_i} \boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}) \otimes \boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}')^*}, \tag{14.41}$$

où $\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}) = -\nabla\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})$ est le champ électrique créé par $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ et $\otimes$ désigne le produit tensoriel entre les deux vecteurs $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{E}^*$, c'est-à-dire ici un tenseur de rang 3 et d'éléments de matrice : $(\boldsymbol{E} \otimes \boldsymbol{E}^*)_{ij} = E_i E_j^*$, où $i, j = x, y, z$ en coordonnées cartésiennes.

La décomposition modale (14.41) est très similaire à la décomposition modale qui apparait en photonique où la dyade de Green est exprimée en terme des champs électriques propres de la structure [14]

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \sum_i \frac{\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r}, \omega_i) \otimes \boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r}', \omega_i)^*}{\omega^2 - \omega_i^2} \quad \text{(photonique)}. \tag{14.42}$$

Notons toutefois que notre expression a été établie dans l'approximation non retardée pour un système qui peut être dissipatif alors qu'en photonique, une telle décomposition est obtenue à partir de l'équation de Helmholtz dans le régime retardé et pour une structure non dissipative. Par ailleurs, les énergies et les énergies propres au carré sont remplacées ici respectivement par les quantités sans dimension $2\pi\lambda \in \mathbb{C}$ et $2\pi\lambda_i \in \mathbb{R}$ et le même préfacteur (au facteur $1/\omega^2$ près) que celui présent dans la décomposition modale (14.31) apparaît devant les champs électriques. La

6. La densité de courants est reliée à la densité de charges par la relation $\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}, \omega) = \boldsymbol{v}\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}, \omega)$ correspondant par exemple à une charge extérieure se déplaçant à la vitesse $\boldsymbol{v}$.

correspondance avec la décomposition modale de la photonique est résumée synthétiquement par

$$\left\{\begin{array}{rcl} \omega^2 \in \mathbb{R} & \leftrightarrow & 2\pi\lambda \in \mathbb{C} \\ \omega_i^2 \in \mathbb{R} & \leftrightarrow & 2\pi\lambda_i \in \mathbb{R} \\ 1 & \leftrightarrow & \dfrac{2\pi p(1+p\lambda_i)}{4\pi\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)\omega^2}. \end{array}\right.$$

Une application de l'expression précédente pour le calcul de la dyade de Green non retardée en présence d'une interface planaire infinie est donnée en annexe E.

14.2.2 Décomposition modale en $\boldsymbol{E}\otimes\boldsymbol{D}$

Une expression équivalente à (14.41) écrite en terme du champ électrique et du déplacement électrique est obtenue en utilisant la décomposition modale (14.36)

$$\boxed{\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\mathrm{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \frac{1}{8\pi^2\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}\frac{1}{\omega^2}\sum_i \frac{\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})\otimes\boldsymbol{D}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r}')}{\lambda(\omega)-\lambda_i}}, \tag{14.44}$$

où $\boldsymbol{D}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r}) = -\nabla\tilde{\phi}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})$ est le déplacement électrique associé à $\tau^i(\boldsymbol{s})$.

Cette fois, la correspondance avec la décomposition modale de la photonique est maintenant résumée synthétiquement par

$$\left\{\begin{array}{rcll} \omega^2 \in \mathbb{R} & \leftrightarrow & 2\pi\lambda \in \mathbb{C} & \text{(14.45a)} \\ \omega_i^2 \in \mathbb{R} & \leftrightarrow & 2\pi\lambda_i \in \mathbb{R} & \text{(14.45b)} \\ \boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r}')^* & \leftrightarrow & \boldsymbol{D}^i(\boldsymbol{r}') = -\nabla\tilde{\phi}^i(\boldsymbol{r}') & \text{(14.45c)} \\ 1 & \leftrightarrow & \dfrac{1}{4\pi\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)\omega^2}. & \text{(14.45d)} \end{array}\right.$$

Notons enfin que les expressions (14.41) et (14.44) auraient aussi pu être dérivées en utilisant une démonstration analogue à celle que nous avons utilisée pour obtenir G^{bound}, c'est-à-dire en écrivant le champ électrique sous la forme (14.39) et en utilisant l'équation de conservation de la charge électrique $\rho^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r},\omega) = -\frac{i}{\omega}\nabla\boldsymbol{J}^{\mathrm{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)$

pour faire apparaître la densité de courants puis enfin en identifiant $\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$ dans l'expression obtenue.

Propriétés d'orthogonalité et de normalisation du champ électrique. D Mayergoyz *et al* ont montré dans [72], en utilisant le théorème de la divergence, que les champs électriques $\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})$ et $\boldsymbol{E}^{\text{bound},j}(\boldsymbol{r})$ correspondants aux modes propres géométriques $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ et $\sigma^j(\boldsymbol{s})$ vérifient les relations (voir l'annexe G de ce manuscrit)

$$\begin{aligned}(1+\lambda_j)\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{E}^{\text{bound},j}(\boldsymbol{r})\\ =(1-\lambda_j)\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{E}^{\text{bound},j}(\boldsymbol{r})\end{aligned} \tag{14.46}$$

$$\begin{aligned}(1+\lambda_i)\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{E}^{\text{bound},j}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})\\ =(1-\lambda_i)\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{E}^{\text{bound},j}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}).\end{aligned} \tag{14.47}$$

Lorsque $i\neq j$, les deux expressions précédentes indiquent que les champs électriques $\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})$ et $\boldsymbol{E}^{\text{bound},j}(\boldsymbol{r})$ sont séparément orthogonaux à l'intérieur et à l'extérieur de la particule

$$\int_{\Omega_{1,2}} d\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{E}^{\text{bound},j}(\boldsymbol{r})=0\quad(i\neq j). \tag{14.48}$$

Lorsque $i=j$, on ne peut *a priori* rien dire sur la normalisation du champ électrique partout dans l'espace. Nous pouvons cependant utiliser l'une ou l'autre des expressions précédentes pour exprimer la normalisation du champ électrique à l'extérieur de la particule en fonction de la normalisation du champ à l'intérieur de la particule

$$\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2=\frac{1-\lambda_i}{1+\lambda_i}\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2. \tag{14.49}$$

En utilisant une démonstration analogue à celle utilisée par Mayergoyz dans [72], nous avons obtenu la normalisation du champ électrique à l'intérieur et à l'extérieur de la particule puis partout dans l'espace. La démonstration est reportée dans l'an-

nexe G de ce manuscrit. On trouve

$$\begin{cases} \displaystyle\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 = 2\pi(1-\lambda_i) & \text{(14.50a)} \\ \displaystyle\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 = 2\pi(1+\lambda_i) & \text{(14.50b)} \end{cases}$$

et donc

$$\boxed{\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 + \int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 = 4\pi}. \tag{14.51}$$

Cette relation sera utilisée dans le chapitre 15 consacré à la EMLDOS plasmonique. Notons enfin que la normalisation du champ électrique est en fait imposée par celle des modes propres géométriques donnée par (13.8). Il serait tout à fait possible de redéfinir les modes propres géométriques (charges) (définis en fait à une constante près) afin d'obtenir *in fine* une normalisation du champ électrique égale à l'unité comme on le voit habituellement. Notons enfin que cette relation de normalisation n'a pas été démontrée en plasmonique avant nos travaux.

14.3 Fonction de Green géométrique associée à l'équation BEM

Nous allons dériver ici, pour la première fois, l'expression de la fonction de Green associée à l'équation (13.4) en terme des modes propres géométriques $\sigma^i(\boldsymbol{s})$. Cela nous permettra, dans le chapitre 15, de définir une densité locale d'états géométriques (GLDOS) de la particule et qui aura la particularité de ne dépendre que de sa géométrie et pas de l'énergie ou des détails de la permittivité des milieux sous-jacents. Comme nous le verrons, cette LDOS aura une interprétation physique très simple en terme de nombre de modes propres géométrique accessibles à la particule et sera valable quelque soit la nature des milieux, qu'ils soient dissipatifs ou pas [7].

7. Comme nous le verrons plus loin, une difficulté apparaîtra cependant lorsque nous definirons la GLDOS puisque celle-ci sera naturellement définie dans le plan complexe sous-tendu par la variable naturelle de ce problème qui n'est pas l'énergie mais la quantité complexe sans dimension λ.

Rappelons que la densité de charges induite à la surface de la particule en présence d'une densité volumique de charges extérieure est donnée par l'équation de Fredholm de seconde espèce (on oublie de nouveau la notation PP qui désigne la valeur principale de Cauchy)

$$2\pi\lambda(\omega)\sigma(\boldsymbol{s},\omega) = \boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^{\infty}(\boldsymbol{s},\omega) + \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma(\boldsymbol{s}',\omega). \tag{14.52}$$

La fonction de Green géométrique $g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}'',\lambda)$ est définie comme étant la solution de (14.52) où le terme source est remplacé par une source ponctuelle, c'est-à-dire par une distribution de Dirac localisée à la surface de la particule

$$2\pi\lambda g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}'',\lambda) - \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')g(\boldsymbol{s}',\boldsymbol{s}'',\lambda) = \delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}''). \tag{14.53}$$

L'expression formelle de $g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}'',\lambda)$ peut être obtenue en développant cette fonction en terme des modes propres géométrique $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ qui sont solution de l'équation (13.7)

$$g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}'',\lambda) = \sum_i a_i(\boldsymbol{s}'',\lambda)\sigma^i(\boldsymbol{s}). \tag{14.54}$$

En substituant (14.54) dans (14.53), on obtient

$$2\pi\lambda\sum_i a_i(\boldsymbol{s}'',\lambda)\sigma^i(\boldsymbol{s}) - \sum_i a_i(\boldsymbol{s}'',\lambda)\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma^i(\boldsymbol{s}') = \delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}''), \tag{14.55}$$

c'est-à-dire en utilisant l'équation (13.7)

$$2\pi\lambda\sum_i a_i(\boldsymbol{s}'',\lambda)\sigma^i(\boldsymbol{s}) - 2\pi\sum_i a_i(\boldsymbol{s}'',\lambda)\lambda_i\sigma^i(\boldsymbol{s}) = \delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}''). \tag{14.56}$$

En multipliant maintenant cette équation par $\tau^j(\boldsymbol{s})$ puis en intégrant sur la surface de la particule et en utilisant la propriété de bi-orthogonalité (13.15) entre les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ et les $\tau^i(\boldsymbol{s})$, on obtient

$$a_i(\boldsymbol{s}'',\lambda) = \frac{1}{2\pi}\frac{\tau^i(\boldsymbol{s}'')}{\lambda-\lambda_i} \tag{14.57}$$

et finalement

$$\boxed{g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}'',\lambda) = \frac{1}{2\pi}\sum_i \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})\tau^i(\boldsymbol{s}'')}{\lambda-\lambda_i}}, \tag{14.58}$$

où d'après (13.15)

$$\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s})\tau^i(\boldsymbol{s}) = 1. \tag{14.59}$$

L'expression précédente donne de façon formelle la fonction de Green géométrique en terme des modes propres géométriques (charges et dipôles) de la particule. Comme les modes propres sont indépendants de l'énergie et de la permittivité des milieux sous-jacents mais dépendent juste de la forme de la particule, la fonction de Green géométrique ne dépend elle aussi que de la forme de la particule. Par ailleurs, l'expression (14.58) est très similaire à une décomposition modale standard telle que (14.33) mais avec cependant quelques différences : la fonction de Green géométrique est définie uniquement à la surface de la particule et elle est donc intrinsèquement liée à la physique des excitations de surface de la particule, alors que dans le cas standard, les fonctions de Green sont définies dans tout l'espace. De nouveau, l'énergie $\omega \in \mathbb{R}$ et les énergies propres $\omega_i \in \mathbb{R}$ sont remplacées respectivement par les quantités sans dimension $2\pi\lambda \in \mathbb{C}$ et $2\pi\lambda_i \in \mathbb{R}$. Les modes propres qui apparaissent dans le cas standard qui sont conjugués l'un de l'autre sont remplacés ici par des densités de charges et de dipôles de surface qui sont définies par deux équations duales l'une de l'autre.

Remarquons enfin que l'expression (14.58) a été dérivée par une méthode usuelle [38] à partir d'une unique équation aux valeurs propres pour laquelle les modes propres géométriques (charges et dipôles) sont les modes propres, alors que pour dériver les expressions (14.31), (14.36), (14.41) et (14.44), nous n'avons pas explicitement utilisé d'équation aux valeurs propres pour laquelle le potentiel ou le champ électrique seraient les modes propres avec les λ_i pour valeurs propres.

Ici, la correspondance avec une décomposition modale standard est résumée synthétiquement par

$$\begin{cases} \omega \in \mathbb{R} & \leftrightarrow & 2\pi\lambda \in \mathbb{C} & \text{(14.60a)} \\ \omega_i \in \mathbb{R} & \leftrightarrow & 2\pi\lambda_i \in \mathbb{R} & \text{(14.60b)} \\ \Psi^i(\boldsymbol{r}), \boldsymbol{r} \in \mathbb{R}^3 & \leftrightarrow & \sigma^i(\boldsymbol{s}), \boldsymbol{s} \in \partial\Omega & \text{(14.60c)} \\ \Psi^i(\boldsymbol{r})^*, \boldsymbol{r} \in \mathbb{R}^3 & \leftrightarrow & \tau^i(\boldsymbol{s}), \boldsymbol{s} \in \partial\Omega. & \text{(14.60d)} \end{cases}$$

Un point important à noter est que malgré les différences qui apparaissent dans

toutes les décompositions modales dérivées plus haut (fonction de Green scalaire, dyade de Green ou fonction de Green géométrique), elles ont toutes les mêmes pôles simples qui sont les valeurs propres réelles λ_i.

Dans les chapitres 13 et 14, nous avons vu que nous pouvions définir, dans l'approximation non retardée et à partir de l'équation (13.4), un ensemble de modes propres (quasistatique), appelés *modes propres géométriques*, définis à la surface de la particule qui sont indépendants de l'énergie et de la nature des milieux (particule et environnement) mais qui dépendent seulement de la géométrie de la particule. Ces modes propres, qui représentent physiquement des charges $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ ou des dipôles $\tau^i(\boldsymbol{s})$ distribués à la surface de la particule, sont définis par deux équations aux valeurs propres duales l'une de l'autre (mais avec les mêmes valeurs propres λ_i). Nous avons vu aussi que les valeurs propres associées aux modes propres géométriques ne sont pas les énergies, comme dans le cas standard, mais des quantités réelles sans dimension qui ne dépendent, elles aussi, que de la forme de la particule. Contrairement aux modes propres photoniques qui sont dérivés à partir de l'équation de Helmholtz dans le régime retardé, ces modes propres sont donc parfaitement bien définis quelque soit la nature des milieux sous-jacents et en particulier dans le cas de structures dissipatives telles que celles qui apparaissent en plasmonique. Plusieurs expressions équivalentes de la fonction de Green scalaire et de la dyade de Green ont pu être exprimées, sous forme d'une décomposition modale, en terme du potentiel, du champ électrique ou du déplacement électrique dérivés à partir de ces modes propres géométriques. Malgré quelques différences, toutes ces expressions sont similaires à une décomposition modale standard telle que (14.33). Par ailleurs, toutes les expressions obtenues ont permis de montrer aussi que les valeurs propres λ_i associées aux modes propres géométriques sont des pôles simples de ces fonctions de Green. Une nouvelle fonction de Green, appelée *fonction de Green géométrique*, a été dérivée directement à partir de l'équation BEM (13.4), ce qui nous a permis d'exprimer cette quantité en terme des modes propres géométriques (charges et dipôles) seulement et donc d'obtenir une quantité intrinsèquement liée aux excitations propres créées à la surface de la particule qui ne dépend que de la géométrie de la particule. En raison de son indépendance vis-à-vis de l'énergie et de la nature des milieux constituants la particule et son environnement, la fonction de Green géométrique nous servira, plus loin, à définir une densité locale d'états (LDOS) pour les

modes propres géométriques en "oubliant" la variable énergie.

En photonique, la densité locale d'états électromagnétiques (EMLDOS) est obtenue formellement en prenant la partie imaginaire de la dyade de Green (retardée) pour le champ électrique. Lorsqu'on néglige la dissipation, la EMLDOS a une interprétation physique très simple : en un point donné et à une énergie donnée, elle donne le nombre de modes propres photoniques accessibles à la structure par unité d'énergie [14]. Cette interprétation ne marche plus pour des structures dissipatives telles que celles qui apparaissent en plasmonique, puisque dans ce cas les modes propres photoniques, qui dépendent de la nature des milieux, ne sont plus clairement définis. Nous allons dériver dans le prochain chapitre et pour la première fois, une expression modale de la EMLDOS écrite en terme des modes propres géométriques pour un système plasmonique réel dissipatif. Pour des raisons qui apparaîtront plus claires après, un nouveau type de LDOS appelée pour les modes propres géométriques *densité locale d'états géométriques* sera aussi définie à partir de la fonction de Green géométrique par analogie avec la EMLDOS (définie à partir de la dyade de Green pour le champ électrique) mais interprétée en terme de la variable complexe λ plutôt qu'en terme de l'énergie et qui sera par conséquent définie dans le plan complexe et non pas dans le plan réel comme la EMLDOS.

Chapitre 15

Densité locale d'états électromagnétiques et densité locale d'états géométriques

La simplicité est la sophistication suprême.

Léonard de Vinci

Ici, nous allons reprendre l'expression modale (14.41) de la dyade de Green afin d'obtenir une expression universelle de la densité locale d'états électromagnétiques (EMLDOS) d'une particule de forme quelconque, écrite en terme des champs électriques créés par les modes propres géométriques $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ et en présence de dissipation. Comme nous le verrons plus loin, l'utilisation de notre formalisme nous permettra ainsi de montrer clairement l'universalité de l'expression obtenue, c'est-à-dire sa validité quelque soit la nature des milieux mis en jeu.

15.1 Densité locale d'états électromagnétiques

Considérons une particule constituée d'un matériau homogène décrit par la permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongée dans un milieu homogène et infini de permittivité $\epsilon_2(\omega)$. En utilisant le théorème fluctuation-dissipation, K. Joulain *et al* ont montré dans [58] que la densité locale d'états électromagnétiques (EMLDOS) d'une particule peut être formellement obtenue en prenant la partie imaginaire de la dyade de Green du système [1]. Afin d'être le plus général possible, nous considé-

1. Plus précisément, les auteurs montrent que la EMLDOS est la somme d'une contribution électrique et d'une contribution magnétique. Dans la suite de cet exposé, nous oublierons la contribution magnétique qui n'est pas pertinente au-dessus de la région infra-rouge et qui d'ailleurs

rerons pour commencer toutes les composantes de la EMLDOS qui sont données formellement par

$$\overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{EM}}(\boldsymbol{r},\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\Im\left\{\left[\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\mathrm{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r},\omega)\right]\right\}. \tag{15.1}$$

Comme nous le verrons plus loin, les trois composantes diagonales de $\overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{EM}}(\boldsymbol{r},\omega)$ sont directement liées aux quantités qui sont mesurées en EELS et en SNOM. Dans la suite, nous ne considérerons par conséquent que ces composantes. En substituant la décomposition modale (14.41) dans (15.1), on obtient

$$\overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{EM}}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r},\omega) = \overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{SP}}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r},\omega) + \overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{beg}}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r},\omega) \tag{15.2}$$

avec

$$\boxed{\overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{SP}}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{1}{2\pi^2\omega}\sum_i \Im\left[-g_i(\omega)\right]\left|\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}_{\alpha}(\boldsymbol{r})\right|^2} \tag{15.3}$$

et

$$\boxed{\overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{beg}}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r},\omega) = -\frac{1}{2\pi^2\omega}\sum_i \Im\left[-\frac{1}{\epsilon_\mu(\omega)}\right]\left|\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}_{\alpha}(\boldsymbol{r})\right|^2}, \tag{15.4}$$

où $\mu = 1$ si $\boldsymbol{r} \in \Omega_1$ et $\mu = 2$ si $\boldsymbol{r} \in \Omega_2$ et où la relation

$$\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}\frac{p(1+p\lambda_i)}{\lambda(\omega)-\lambda_i} = g_i(\omega) - \frac{1}{\epsilon_\mu(\omega)},\ \mu = 1,2 \tag{15.5}$$

avec

$$g_i(\omega) = \frac{2}{\epsilon_1(\omega)(1+\lambda_i) + \epsilon_2(\omega)(1-\lambda_i)} \tag{15.6}$$

a été utilisée [2].

Le terme $\overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{SP}}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r},\omega)$ est associé aux excitations de surface (plasmons de surface) de la particule et $\overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{beg}}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r},\omega)$ est appelé *terme begrenzung* et se manisfeste expérimentalement par une décroissance du signal EELS quand on s'approche des bords de la

n'intervient pas dans une expérience EELS : la EMLDOS pourra alors simplement être obtenue à partir de la dyade de Green pour le champ électrique.

2. La fonction de réponse $g_i(\omega)$ a aussi été introduite par F. J. García de Abajo dans [29].

particule à la résonance plasmon de volume.

Alors que l'expression de la EMLDOS pour des structures photoniques est bien connue (voir plus loin), notre formalisme nous a permis de dériver, pour la première fois, une expression universelle de la EMLDOS pour n'importe quelle structures plasmoniques incluant la dissipation en terme des modes propres géométriques de la particule.

15.1.1 EMLDOS dans le modèle de Drude

Afin d'obtenir une expression plus intuitive de la EMLDOS et pour pouvoir la comparer à la EMLDOS photonique, nous allons supposer que la particule est plongée dans l'air : $\epsilon_2(\omega) = 1$ et qu'elle est constituée d'un milieu décrit par le modèle de Drude dissipatif : $\epsilon_1(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega(\omega + i\Gamma)$ (ω_p est la pulsation plasma du milieu et Γ rend compte de la dissipation). A partir de maintenant, nous considérerons plutôt la trace de la EMLDOS comme cela apparaît fréquemment dans la littérature. Après quelques calculs, on trouve

$$\begin{aligned} \rho^{\mathrm{SP}}(\boldsymbol{r},\omega) &\equiv Tr[\overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{SP}}(\boldsymbol{r},\omega)] \equiv \sum_{\alpha=x,y,z} \overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{SP}}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r},\omega) \\ &= \frac{1}{2\pi^2}\sum_i \frac{\Gamma\tilde{\omega}_i^2}{\Gamma^2\omega^2 + \left(\omega^2 - \tilde{\omega}_i^2\right)^2} |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2, \end{aligned} \tag{15.7}$$

où $\omega_i = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}\sqrt{1+\lambda_i}$.

Dans la limite non dissipative, en utilisant l'identité $\lim_{a\to 0} \frac{a}{a^2+x^2} = \pi\delta(x)$, l'expression (15.7) devient

$$\rho^{\mathrm{SP}}(\boldsymbol{r},\omega) = \frac{1}{4\pi}\sum_i \delta(\omega-\omega_i)|\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2, \tag{15.8}$$

où la normalisation du champ électrique dans tout l'espace vaut 4π (voir l'annexe G).

L'expression (15.8) pour la EMLDOS non dissipative est similaire à la EMLDOS bien connue en photonique [14] i.e., $\rho(\boldsymbol{r},\omega) = \sum_i \delta(\omega-\omega_i)|\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r},\omega_i)|^2$. Néanmoins, quelques différences doivent être notées : dans le cas photonique, la EMLDOS est

écrite en terme des champs électriques normalisés associés aux modes d'énergie de la structure qui sont dérivés à partir de l'équation de Helmholtz et qui dépendents de la nature des milieux sous-jacents, alors que l'expression (15.8) est écrite en terme des champs électriques qui sont dérivés à partir de (13.7) dans l'approximation non retardée et qui dépendent seulement de la géométrie de la particule. En photonique, les modes propres d'énergie $\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r},\omega_i)$ ne sont plus clairement définis en présence de dissipation alors qu'en plasmonique, les modes propres géométriques qui interviennent dans la EMLDOS sont définis quelque soit la nature des milieux et en particulier dans un milieu dissipatif. Il est surprenant de noter qu'en photonique, l'expression de la EMLDOS (non dissipative) est obtenu sans qu'aucun modèle pour les permittivités diélectriques ne soit précisé alors qu'ici un modèle *had doc* (modèle de Drude) a été spécifié pour décrire le milieu composant la particule. Notons aussi que dans la limite non dissipative, une énergie d'excitation ω_i peut être associée au mode propre géométrique i comme s'il s'agissait d'une énergie propre pour ce mode alors que la vraie valeur propre est plutôt λ_i. Dans ce cas, un mode propre géométrique peut être considéré comme un "bon" mode propre d'énergie. Il n'est pas surprenant de noter que cette correspondance devient ambiguë pour des structures dissipatives puisque dans ce cas, la fonction delta piquée à ω_i est remplacée par une fonction Lorentzienne [voir Eq. (15.7)] et par conséquent une infinité d'énergies d'excitation peut être associée à un seul mode propre géométrique. Expérimentalement, cela implique une décroissance exponentielle (et par conséquent un temps de vie fini) du mode propre géométrique excité sélectivement en injectant de l'énergie dans le système (par exemple dans une expérience EELS), alors que l'on attend d'un "bon" mode propre d'avoir un temps de vie infini après excitation. Dans la section 15.2, nous définirons une LDOS pour les modes propres géométriques et les valeurs propres λ_i en oubliant la variable standard "énergie", ce qui nous permettra de résoudre naturellement l'ambiguité précédente pour des systèmes dissipatifs.

15.1.2 Nombre total d'états accessibles à la particule

Afin de vérifier la validité des décompositions modales (15.3) et (15.4) et leur indépendance vis-à-vis de la nature de la particule et de son environnement, nous pouvons considérer de nouveau la trace de $\overleftrightarrow{\rho}^{\mathrm{EM}}(\boldsymbol{r},\omega)$ et calculer son intégrale sur ω et $\boldsymbol{r}$: $\rho^{\mathrm{EM}} \equiv \int d\boldsymbol{r} \int_0^{+\infty} d\omega\ \rho^{\mathrm{EM}}(\boldsymbol{r},\omega)$. Pour la contribution associée aux excitations de surface de la particule, on s'attend à ce que le résultat soit égal au nombre to-

tal d'excitations de surface de la particule. Grâce à notre formalisme, nous allons montrer cela sans introduire explicitement de dispersion en énergie des permittivités diélectriques des milieux sous-jacents, c'est-à-dire sans préciser la nature de ces milieux (dissipatifs ou pas...).

D'après (15.2), on a

$$\rho^{\mathrm{EM}} = \rho^{\mathrm{SP}} + \rho^{\mathrm{beg},1} + \rho^{\mathrm{beg},2}, \tag{15.9}$$

où

$$\rho^{\mathrm{SP}} = \frac{1}{2\pi^2}\sum_{i=1}^{N}\int_0^{+\infty}\frac{d\omega}{\omega}\Im\left[-g_i(\omega)\right]\left\{\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 + \int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2\right\}; \tag{15.10}$$

$$\rho^{\mathrm{beg},1} = -\frac{1}{2\pi^2}\sum_{i=1}^{N}\int_0^{+\infty}\frac{d\omega}{\omega}\Im\left[-\frac{1}{\epsilon_1(\omega)}\right]\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 \tag{15.11}$$

et

$$\rho^{\mathrm{beg},2} = -\frac{1}{2\pi^2}\sum_{i=1}^{N}\int_0^{+\infty}\frac{d\omega}{\omega}\Im\left[-\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right]\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2. \tag{15.12}$$

Les intégrales sur ω sont calculées en utilisant la première relation de Kramers-Kronig [39]. Après quelques calculs laborieux (voir l'annexe H), on trouve

$$\int_0^{+\infty}\frac{d\omega}{\omega}\ \Im\left[-g_i(\omega)\right] = \frac{\pi}{2} \tag{15.13}$$

et les identités bien connues

$$\int_0^{+\infty}\frac{d\omega}{\omega}\ \Im\left[-\frac{1}{\epsilon_1(\omega)}\right] = \int_0^{+\infty}\frac{d\omega}{\omega}\ \Im\left[-\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right] = \frac{\pi}{2}. \tag{15.14}$$

En rassemblant les résultats précédents, on obtient finalement

$$\rho^{\mathrm{SP}} = \frac{1}{4\pi}\sum_{i=1}^{N}\left\{\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 + \int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2\right\}; \tag{15.15}$$

$$\rho^{\mathrm{beg},1} = -\frac{1}{4\pi}\sum_{i=1}^{N}\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2; \tag{15.16}$$

$$\rho^{\mathrm{beg},2} = -\frac{1}{4\pi}\sum_{i=1}^{N}\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2. \tag{15.17}$$

Les intégrales sur $\boldsymbol{r}$ sont obtenues en utilisant les relations de normalisation du champ électrique à l'intérieur et à l'extérieur de la particule qui sont dérivées dans l'annexe G de ce manuscrit, c'est-à-dire

$$\begin{cases} \displaystyle\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 = 2\pi(1-\lambda_i) & \text{(15.18a)} \\ \displaystyle\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 = 2\pi(1+\lambda_i) & \text{(15.18b)} \end{cases}$$

et donc

$$\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 + \int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^{\mathrm{bound},i}(\boldsymbol{r})|^2 = 4\pi. \tag{15.19}$$

On obtient facilement

$$\rho^{\mathrm{SP}} = N \text{ (nombre total de modes propres géométriques)}; \tag{15.20}$$

$$\rho^{\mathrm{beg},1} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}(1-\lambda_i); \tag{15.21}$$

$$\rho^{\mathrm{beg},2} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}(1+\lambda_i). \tag{15.22}$$

Comme attendu, nous obtenons le nombre total d'excitation de surface accessibles à la particule (nombre total de modes propres géométriques) après intégration de $\rho^{\mathrm{SP}}(\boldsymbol{r},\omega)$. Par ailleurs, la contribution totale associée à l'effet begrenzung donne

$$\rho^{\mathrm{beg}} \equiv \rho^{\mathrm{beg},1} + \rho^{\mathrm{beg},2} = -N. \tag{15.23}$$

Le signe négatif qui apparaît pour ρ^{beg} n'est pas un artefact du calcul mais tra-

duit le fait que les "états begrenzung" (dont les résonances sont à la même énergie que celles des excitations de volume de la particule et de son environnement) ont été "puisés" dans une réserve d'états disponibles et qu'il y en a autant (N) que de modes propres géométriques. De plus, contrairement à ρ^{SP} (ou ρ^{beg}), les expressions (15.21) et (15.22) montrent que $\rho^{\mathrm{beg},1} \neq \rho^{\mathrm{beg},2}$ et que ces quantités dépendent de la valeur propre géométrique sauf quand $\lambda_i = 0$ (cas d'une interface planaire séparant deux milieux semi-infinis). De nouveau, notre formalisme nous a permis de dériver ces nouveaux résultats qui n'avaient jamais été rapportés avant nos travaux, à notre connaissance.

Finalement, ces calculs ont montré que le formalisme de la décomposition modale que nous avons développé depuis le chapitre 13 est parfaitement adapté pour exprimer la EMLDOS (plasmonique) d'une structure quelconque en présence de dissipation. La décomposition modale de la EMLDOS écrite en terme des champs électriques créés par les modes propres géométriques (charges), nous a par ailleurs permis de montrer que l'intégration sur l'énergie et les variables d'espace de la EMLDOS, associée aux excitations de surface de la particule, donne bien le nombre total d'états accessibles à la particule, quelque soit la nature des matériaux mis en jeu, qu'ils soient dissipatifs ou pas.

15.2 Densité locale d'états géométriques

Nous allons montrer ici que nous pouvons utiliser la fonction de Green géométrique définie par l'équation (14.53) pour obtenir la densité locale d'états géométriques (GLDOS) de la particule, c'est-à-dire la LDOS pour les modes propres géométriques. Contrairement à la EMLDOS "standard", la GLDOS ne dépendra ni de l'énergie[3] ni de la nature des milieux mis en jeu (particule et environnement) et aura donc toujours la même interprétation physique, non ambiguë, quelque soit la nature de ces milieux, qu'ils soient dissipatifs ou pas avec éventuellement une ou plusieurs transitions interbandes...

3. L'énergie n'est d'ailleurs pas la variable naturelle de ce problème. L'équation (14.53) montre en effet que c'est la variable complexe λ qu'il faut introduire naturellement bien que ce soit l'énergie qui intervienne plutôt dans les expériences réalisées en nanooptique (EELS, SNOM...).

La fonction de Green géométrique peut s'écrire formellement en terme des modes propres géométriques (charges et dipôles) sous la forme (voir la section 14.3)

$$g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda)=\frac{1}{2\pi}\sum_{i=1}^{N}\frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})\tau^i(\boldsymbol{s}')}{\lambda-\lambda_i}, \tag{15.24}$$

où N est le nombre total d'états de surface accessibles à la particule.

Comme nous l'avons dit plus haut, l'expression (15.24) est très similaire à une décomposition modale standard dont l'expression générique est donnée par (14.33) mais cependant une différence importante avait été notée : l'énergie (quantité réelle), qui apparaît dans une décomposition modale standard et qui est la variable d'intérêt, est remplacée ici par la quantité sans dimension λ qui est complexe pour des systèmes physiques réels (dissipatifs), ce qui rend *a priori* difficile l'utilisation de la fonction de Green géométrique pour exprimer formellement la GLDOS comme nous l'avons fait pour exprimer la EMLDOS "standard" en terme de la dyade de Green du problème (voir la section 15.1). Pour y arriver, nous pouvons cependant raisonner par analogie à partir de l'expression de la EMLDOS "standard" en fonction de l'énergie dans le cas où la dissipation n'est pas prise en compte, ce qui nous permettra de définir la LDOS pour les modes propres géométriques (GLDOS) dans l'espace (complexe) sous-tendu par la variable λ (et non pas par l'énergie). Pour une structure non dissipative décrite par les champs électriques propres[4] $\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r},\omega_i)$ et les énergies propres ω_i, la densité locale d'états électromagnétiques s'écrit [14]

$$\rho(\boldsymbol{r},\omega)=\sum_i \delta(\omega-\omega_i)|\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r},\omega_i)|^2. \tag{15.25}$$

La fonction $\delta(\omega-\omega_i)$ où $\omega,\omega_i\in\mathcal{R}$, qui permet de compter un par un tous les modes propres photoniques, doit être remplacée, dans notre formalisme, par son analogue valable dans le "monde complexe", c'est-à-dire

$$\delta(\omega-\omega_i)\leftrightarrow\frac{1}{\lambda-\lambda_i}. \tag{15.26}$$

Cette analogie parraît plus évidente lorsqu'on remarque que $\delta(\omega-\omega_i)$ et $1/(\lambda-\lambda_i)$

4. Rappelons que ces champs électriques propres (appelés aussi *modes propres photoniques* ou plus explicitement *modes propres d'énergie*) sont dérivés à partir de l'équation de Helmholtz (retardée) dans le cas d'un système non dissipatif et que ces champs dépendent de la nature des milieux mis en jeu [14].

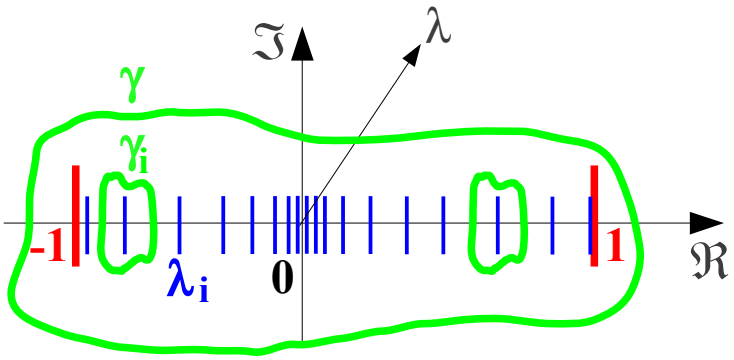


FIGURE 15.1 – *Si on déforme le contour d'intégration γ en l'union de petits contours γ_i enlaçant chacun les pôles simples λ_i alors* $\oint_{\gamma} d\lambda\ g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda) = \oint_{\cup_i \gamma_i} d\lambda\ g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda)$.

agissent de façon semblable sur une fonction arbitraire f, plus précisément

$$\int_0^{+\infty} d\omega\ \delta(\omega-\omega_i) f(\omega) = f(\omega_i) \quad \text{et} \quad \oint_{\gamma_i} d\lambda\ \frac{f(\lambda)}{\lambda-\lambda_i} = 2\pi i\ f(\lambda_i), \tag{15.27}$$

où la dernière intégrale est définie dans la plan complexe et γ_i est un contour d'intégration qui enlace le pôle simple λ_i. Il est maintenant plus clair que la fonction de Green géométrique donnée par le développement (15.24) peut être utilisée pour exprimer la densité locale d'états géométriques de la particule étudiée. L'intégration sur l'énergie ω habituellement effectuée sur la EMLDOS pour obtenir le nombre total d'états par unité de volume devra ici être remplacée par une intégration dans le plan complexe par rapport à la variable λ avec un contour d'intégration, noté γ, qui enlace le segment $[-1,1]$ dans lequel les pôles de $g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda)$ prennent leur valeur. Le résultat obtenu sera alors un nombre total d'états (géométriques) par unité de surface. En raison de l'analycité de la fonction de Green géométrique[5] et selon le théorème de Cauchy, si on déforme ce contour d'intégration en l'union de petits contours γ_i enlaçant chacun les pôles simples λ_i, alors la valeur de l'intégrale ne changera pas (voir Fig. 15.1). Nous avons successivement

5. La fonction de Green géométrique, vue comme une fonction de la variable complexe λ, est en effet dérivable partout sauf en un nombre discrets de points λ_i.

$$\Im\left[\oint_\gamma d\lambda\ g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda)\right] = \Im\left[\oint_{\cup_i\gamma_i} d\lambda\ g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda)\right] \tag{15.28}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \Im\left[\oint_{\gamma_i} d\lambda\ g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda)\right]$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \Im\left\{2\pi i\ Res\left[g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda),\lambda_i\right]\right\}$$

$$= \sum_{i=1}^{N} \sigma^i(\boldsymbol{s})\tau^i(\boldsymbol{s}'), \tag{15.29}$$

où Res donne le résidu de $g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda)$ en λ_i.[6] Le calcul précédent montre que nous pouvons obtenir formellement le nombre total d'états géométriques par unité de surface de la particule $\rho^{\mathrm{GEO}}(\boldsymbol{s})$ en utilisant la relation

$$\boxed{\rho^{\mathrm{GEO}}(\boldsymbol{s}) = \Im\left[\oint_\gamma d\lambda\ g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s},\lambda)\right]}. \tag{15.30}$$

Par ailleurs, l'intégration sur la surface de la particule donne le nombre total d'états géométriques

$$\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \rho^{\mathrm{GEO}}(\boldsymbol{s}) = \sum_{i=1}^{N} \overbrace{\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s})\tau^i(\boldsymbol{s})}^{\delta_{ii}=1}$$

$$= N \text{ (nombre total de modes propres géométriques)}, \tag{15.31}$$

où la propriété de bi-orthogonalité (13.15) entre les charges et les dipôles propres a été utilisée.

Le calcul précédent a montré que la fonction de Green géométrique est tout à fait adaptée pour exprimer formellement la densité locale d'états géométriques (GLDOS) d'une particule. En raison des propriétés des modes propres géométriques (charges et dipôles), la GLDOS est indépendante de la nature des milieux mis en jeu et ne dépend que de la géométrie de la particule. Contrairement à la EMLDOS photonique qui est exprimée en terme des modes propres photoniques (voir plus haut) mal définis

6. Par définition, $Res\left[g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda),\lambda_i\right] = \lim_{\lambda\to\lambda_i}(\lambda-\lambda_i)g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda)$, où λ_i est un pôle simple de g.

en présence de dissipation, la GLDOS est exprimée ici en terme des modes propes géométriques (charges et dipôles) parfaitement bien définis quelque soit la nature des milieu et en particulier en présence de dissipation [7]. Notons enfin, qu'ici, une unique valeur propre ($\lambda_i \in \mathcal{R}$) est associée au mode propre géométrique $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ (ou $\tau^i(\boldsymbol{s})$) même en présence de dissipation (qu'elle soit importante ou pas) alors que pour la EMLDOS plasmonique, une infinité d'énergies [8] peut être associée à un seul de ces modes propres géométriques (voir la section 15.1.1). Finalement, le fait de ne pas avoir eu à faire intervenir de dépendance en énergie a permis de résoudre ce problème dans le cas de structures dissipatives telles que celles rencontrées en plasmonique. Nous avons en fait utilisé la variable naturelle du problème $\lambda \in \mathcal{C}$ mais le prix à payer pour l'utiliser, par analogie avec l'énergie pour la EMLDOS, a été de définir la GLDOS dans le plan complexe sous-tendu par λ.

15.3 Lien entre les fonctions de Green standards et la fonction de Green géométrique

Toutes les fonctions de Green standards que nous avons introduites précédemment (fonction de Green scalaire et dyade de Green) peuvent être obtenues par intégration et/ou dérivation de la fonction de Green géométrique (voir plus loin) la plaçant ainsi au rang de *fonction de Green génératrice* et la rendant par conséquent plus fondamentale que les autres fonctions de Green. Le diagramme ci-dessous résume de façon synthétique les différentes opérations à effectuer pour passer de l'une à l'autre de ces fonctions de Green. Les quantités que l'on peut dériver à partir des fonctions de Green et qui sont discutées dans ce manuscrit (EELS, SNOM...) sont indiquées à côté des fonctions de Green entre parenthèses :

7. Rappelons que ces modes propres géométriques ou plus précisément les champs électriques associés à ces modes propres géométriques, nous avaient déjà servi pour exprimer la EMLDOS d'une structure plasmonique en présence de dissipation (voir la section 15.1).

8. Rappelons que pour la EMLDOS, qu'elle soit définie pour une structure photonique ou plasmonique, l'énergie est la variable naturelle du problème.

$$\boxed{g(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}',\lambda)} \qquad \text{(GLDOS)}$$
$$\Big\downarrow \frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)} \oint d\boldsymbol{s} \oint d\boldsymbol{s}' \frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}\ \boldsymbol{n}'\cdot\nabla' \frac{1}{|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{s}'|}$$
$$\boxed{G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)} \qquad \text{(EELS)}$$
$$\Big\downarrow \frac{1}{4\pi\omega^2}\nabla\nabla'$$
$$\boxed{\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)} \qquad \text{(EELS, SNOM, EMLDOS)}$$

Le diagramme ci-dessus implique naturellement que toutes les grandeurs que l'on peut dériver à partir des fonctions de Green standards (EELS, SNOM, EMLDOS...) peuvent s'exprimer, de façon plus ou moins complexe selon la grandeur considérée et en faisant apparaître en général explicitement une dépendance en énergie, en terme de la fonction de Green géométrique génératrice. La dépendance en énergie apparaît lorsqu'une dispersion en énergie de la permittivité diélectrique des milieux mis en jeu (particule et environnement) est précisée, autrement dit en précisant la nature de ces milieux, ce qui arrive par exemple pour l'EELS et le SNOM où par nature ces expériences sont décrites en terme d'énergie. Par ailleurs, comme nous le verrons dans le chapitre 16, cette dispersion en énergie est à l'origine de la perte de cohérence spatiale des modes propres géométriques.

Chapitre 16

EELS et SNOM dans le formalisme de la décomposition modale

Le calcul des probabilités, appliqué à la mortalité humaine a donné naissance à une science nouvelle : celle des assurances.

Les 52

Emile de Girardin

Dans ce chapitre, nous allons dériver différentes expressions de l'EELS et du SNOM écrites en terme des modes propres géométriques. Plus précisément, ces expressions seront écrites en terme des modes propres géométriques explicitement, du potentiel, du champ électrique et/ou du déplacement électrique dérivés à partir des modes propres géométriques (charges et dipôles). La comparaison des expressions obtenues pour l'EELS et le SNOM nous permettra alors de préciser ce qui est mesuré dans ces deux types d'expériences, dans l'approximation non retardée. Alors qu'aucune dépendance en énergie n'a été nécessaire pour exprimer la fonction de Green géométrique [voir Eq. (14.58)] et la densité locale d'états géométriques [voir Eq. (15.30)], les expressions pour l'EELS et le SNOM demanderont naturellement à ce qu'une dépendance en énergie soit précisée, ce qui sera fait en introduisant une dispersion en énergie de la permittivité diélectrique des milieux mis en jeu (particule et environnement), c'est-à-dire en précisant la nature physique de ces milieux (dissipation...) et la nature des excitations sous-tendues par ces milieux (plasmons, transitions interbandes...). Cette dépendance vis-à-vis de la nature des milieux sera à l'origine de la perte de cohérence spatiale des modes propres géométriques, ce qui sera discuté dans la section 16.4.

16.1 Perte d'énergie d'un électron en présence d'une particule dans l'approximation non retardée

Dans la suite, on considére une particule constituée d'un matériau homogène décrit par la permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongée dans un milieu également homogène, infini et de permittivité $\epsilon_2(\omega)$.

16.1.1 Formulation en terme de potentiel

Nous avons vu dans la section 3.3.2 que la probabilité de perte d'énergie d'un électron rapide en présence d'une particule est donnée, dans l'approximation non retardée, par la valeur moyenne de la partie imaginaire de la fonction de Green induite pour le potentiel. Pour un électron voyageant suivant un axe Oz à la vitesse $\boldsymbol{v}$ constante et en ne considérant que les contributions dues à la surface de la particule, c'est-à-dire sans tenir compte de la contribution volumique, indépendante de la géométrie de la particule étudiée [1]

$$\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{\infty} d\boldsymbol{r}\ \Im\left[\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)^* G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega)\right], \tag{16.1}$$

où

$$\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega) = -\frac{1}{v}\delta(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}_0)e^{i\omega/vz} \tag{16.2}$$

est la densité volumique de charges associée à l'électron dans l'espace des fréquences angulaires [voir Eq. (3.53)] et où on a posé $\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{R}, z)$ avec $\boldsymbol{R} = (x, y)$.

1. La contribution volumique est en fait toujours donnée par

$$\Gamma^{\text{bulk}}(\omega) = \sum_j \frac{2L_j}{\pi v^2}\Im\left[-\frac{1}{\epsilon_j(\omega)}\right]\ln\left(\frac{q_c v}{\omega}\right),$$

où L_j est la longueur totale traversée par l'électron dans le milieu j et q_c est le moment maximal transféré dans le milieu et qui est en fait imposé par l'angle de collection du spectromètre utilisé dans l'expérience [29]. Notons que cette expression est la même que celle que nous avons obtenue pour un électron voyageant dans un milieu infini [voir Eq. (3.18)] et ne dépend pas de la forme de la particule. Cette contribution ne jouera aucun rôle dans les prochaines discussions.

Dans la section 14.1, on avait montré que la décomposition modale de la fonction de Green scalaire pouvait s'écrire en terme des potentiels

$$G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)=\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}\sum_i\frac{p(1+p\lambda_i)}{\lambda(\omega)-\lambda_i}\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}')^*, \tag{16.3}$$

où

$$p=\begin{cases}1 & \text{si } \boldsymbol{r}'\in\text{milieu extérieur } (\epsilon_2)\\ -1 & \text{si } \boldsymbol{r}'\in\text{particule } (\epsilon_1).\end{cases} \tag{16.4}$$

En remarquant de nouveau que

$$\frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}\frac{p(1+p\lambda_i)}{\lambda(\omega)-\lambda_i}=g_i(\omega)-\frac{1}{\epsilon_\mu(\omega)},\ \mu=1,2, \tag{16.5}$$

où la fonction de réponse $g_i(\omega)$ s'écrit

$$g_i(\omega)=\frac{2}{\epsilon_1(\omega)(1+\lambda_i)+\epsilon_2(\omega)(1-\lambda_i)}, \tag{16.6}$$

l'expression (16.3) peut s'écrire aussi sous la forme

$$\boxed{G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)=\sum_i\left[g_i(\omega)-\frac{1}{\epsilon_\mu(\omega)}\right]\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}')^*,\ \mu=1,2}. \tag{16.7}$$

Cette dernière écriture sera utile plus loin afin d'isoler plus facilement les différentes contributions qui interviennent dans Γ^{bound} et ainsi pour pouvoir comparer les expressions obtenues à celles données dans la littérature.

En substituant la décomposition modale (16.7) dans l'expression (16.1) et en utilisant (16.2), on obtient

$\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) =$

$$-\frac{1}{\pi v^2}\sum_i \Im\Bigg[g_i(\omega)\int_{-\infty}^{+\infty} dz\ \phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,z)e^{-i\omega/vz}\int_{-\infty}^{+\infty} dz'\ \phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,z')^* e^{i\omega/vz'} - \int_{-\infty}^{+\infty} dz\ \phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,z)e^{-i\omega/vz}\sum_{\mu=1,2}\frac{1}{\epsilon_\mu(\omega)}\int_{L_\mu} dz'\ \phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,z')^* e^{i\omega/vz'}\Bigg], \tag{16.8}$$

où L_μ est la longueur traversée par l'électron dans le milieu μ. En effectuant l'intégration sur z et z', l'expression précédente implique que

$$\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = \Gamma^{\text{SP}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) + \Gamma^{\text{beg}}(\boldsymbol{R}_0,\omega), \tag{16.9}$$

où

$$\boxed{\Gamma^{\text{SP}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = \frac{1}{\pi v^2}\sum_i \Im[-g_i(\omega)]\ |\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,q)|^2} \tag{16.10}$$

et

$$\Gamma^{\text{beg}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = \frac{1}{\pi v^2}\sum_i \Im\Big[\int_{-\infty}^{+\infty} dz\ \phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,z)e^{-i\omega/vz}\sum_{\mu=1,2}\frac{1}{\epsilon_\mu(\omega)}\int_{L_\mu} dz'\ \phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,z')^* e^{i\omega/vz'}\Big], \tag{16.11}$$

avec $q = \omega/v$ et où $\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,q)$ est la transformée de Fourier suivant z de $\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,z)$.

Le premier terme Γ^{SP} [2] donne la probabilité qu'a l'électron de perdre l'énergie ω en excitant les modes de surface de la particule et dont la position du (ou des) maximum (maxima) [3] est donnée par celle de $\Im[-g_i(\omega)]$. Le second terme Γ^{beg} apporte une contribution négative à la probabilité qu'a l'électron de perdre l'énergie

2. Attention car par "abus de notation", nous notons cette contribution avec l'exposant "SP" pour rappeler qu'elle peut être due à l'excitation des plasmons de surface de la particule mais en fait cette contribution est plus générale que cela puisqu'elle concerne toutes les excitations de surface accessibles.

3. Bien sûr ces maxima ne peuvent exister que si la dissipation dans la particule n'est pas trop importante...

ω en excitant les modes de volume dans les différents milieux traversés par l'électron incident. Cette contribution, dont la position des maxima est donnée par celle de $\Im[-1/\epsilon_\mu(\omega)]$) et bien que due à la présence de la surface de la particule, doit être ajoutée au terme correspondant à l'excitation des modes de volume (que nous avions noté plus haut Γ^{bulk}). Cette diminution de Γ^{bulk} est appelée *effet begrenzung* et se manifeste expérimentalement par une diminution du signal EELS quand on s'approche des bords de la particule à la résonance plasmon de volume.

Trajectoire non pénétrante. Dans le cas particulier où la trajectoire de l'électron est non pénétrante, c'est-à-dire lorsque l'électron passe à côté de la particule, l'expression (16.9) se simplifie et devient

$$\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = -\frac{1}{\pi v^2}\sum_i \Im\left[g_i(\omega) - \frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right] \left|\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,q)\right|^2. \tag{16.12}$$

Si de plus le milieu extérieur est non dissipatif, c'est-à-dire si $\Im\left[\epsilon_2(\omega)\right] = 0$ (air...), on obtient, en revenant aux notations initiales (avec $p = 1$)

$$\boxed{\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = -\frac{1}{\pi v^2}\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\sum_i \Im\left[\frac{1+\lambda_i}{\lambda(\omega)-\lambda_i}\right] \left|\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,q)\right|^2}. \tag{16.13}$$

16.1.2 Formulation en terme de densité de charges

Nous avons montré précédemment que nous pouvions exprimer $\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,\omega)$ en fonction du potentiel électrostatique $\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0,q)$ créé par le mode propre géométrique (charge) $\sigma^i(\boldsymbol{s})$. Nous allons dériver ici une autre expression de $\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,\omega)$ mais en l'écrivant explicitement en terme des $\sigma^i(\boldsymbol{s})$. Afin d'obtenir des expressions facilement interprétables et intuitives, les calculs seront effectués dès à présent pour un électron ayant une trajectoire non pénétrante en prenant en compte l'effet begrenzung mais les résultats obtenus seront valables aussi dans le cas d'une trajectoire pénétrante à condition de ne pas prendre en compte cet effet begrenzung, c'est-à-dire en ne considérant que les termes associés à l'excitation des modes de surface Γ^{SP}. Cette situation pourra être obtenue à partir de la précédente par la substitution

$$g_i(\omega) - \frac{1}{\epsilon_2(\omega)} \rightarrow g_i(\omega) = \frac{1}{\epsilon_2(\omega)} \frac{1+\lambda(\omega)}{\lambda(\omega)-\lambda_i}. \tag{16.14}$$

Nous avons successivement (avec $q = \omega/v$)

$$\begin{aligned}
\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0, q) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dz\ \phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0, z) e^{-i\omega/vz} && (16.15)\\
&= \int_{-\infty}^{+\infty} dz\ e^{-i\omega/vz} \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{R}_0 + z\hat{\boldsymbol{z}} - \boldsymbol{s}|}\\
&= \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) \int_{-\infty}^{+\infty} dz\ \frac{e^{-i\omega/vz}}{|\boldsymbol{R}_0 + z\hat{\boldsymbol{z}} - \boldsymbol{s}|}\\
&= 2 \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s})\ e^{-i\omega/vs^{\parallel}} K_0\left(\frac{\omega|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{s}^{\perp}|}{v}\right), && (16.16)
\end{aligned}$$

où $\boldsymbol{s}^{\perp}$ est la composante de $\boldsymbol{s}$ perpendiculaire à la trajectoire de l'électron (dans le plan xOy) et $s^{\parallel}$ est la composante de $\boldsymbol{s}$ le long de la trajectroire de l'électron (suivant Oz) soit $\boldsymbol{s} = (\boldsymbol{s}^{\perp}, s^{\parallel})$. $\hat{\boldsymbol{z}}$ est un vecteur unitaire porté par l'axe Oz et K_0 est la fonction de Bessel de seconde espèce d'ordre 0. Par conséquent, pour un électron voyageant dans le milieu 2 extérieur

$$\boxed{\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0, \omega) = -\frac{4}{\pi v^2} \sum_i \Im\overbrace{\left[\frac{1}{\epsilon_2(\omega)} \frac{1+\lambda_i}{\lambda(\omega)-\lambda_i}\right]}^{=\, g_i(\omega) - \frac{1}{\epsilon_2(\omega)}} \left| \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) e^{-i\omega/vs^{\parallel}} K_0\left(\frac{\omega|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{s}^{\perp}|}{v}\right)\right|^2}. \tag{16.17}$$

Notons que l'expression (16.17) est une reformulation de celle obtenue par F. J. García de Abajo dans [29] mettant en évidence le rôle séparé des $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ et de l'interaction (représentée par K_0). Cette expression et son analogue pour le SNOM seront discutées plus loin.

16.1.3 Formulation en terme de champ électrique

Il est possible aussi d'exprimer la probabilité de perte d'énergie de l'électron (ayant toujours une trajectoire selon l'axe Oz) en terme de la composante suivant z du champ électrique : $E_z^{\text{bound},i}$. Pour faire cela, remarquons que dans l'espace réel, la composante suivant z du champ électrique s'écrit

$$E_z^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\partial \phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})}{\partial z}, \tag{16.18}$$

ce qui devient dans l'espace de Fourier suivant z, avec $q = \omega/v$ et en posant $\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{R}, z)$

$$E_z^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}, q) = -iq\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}, q). \tag{16.19}$$

En substituant maintenant l'expression de $\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}, q)$ en fonction de $E_z^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}, q)$ dans la décomposition modale (16.12), on obtient

$$\boxed{\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0, \omega) = -\frac{1}{\pi\omega^2} \sum_i \Im\overbrace{\left[\frac{1}{\epsilon_2(\omega)} \frac{1+\lambda_i}{\lambda(\omega)-\lambda_i}\right]}^{g_i(\omega)-\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}} \left|E_z^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0, q)\right|^2} \tag{16.20}$$

soit encore

$$\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0, \omega) = -4\Im\left[\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}_{zz}^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0, q, \boldsymbol{R}_0, -q)\right], \tag{16.21}$$

où la décomposition modale (14.41) de la dyade de Green a été utilisée pour écrire la relation (16.21). Nous retrouvons l'expression (3.64) que nous avions dérivée dans la section 3.65 en suivant la méthode standard rapportée dans [13].

Le formalisme de la décomposition modale que nous avons développé nous a permis de dériver différentes expressions de la probabilité de perte d'énergie d'un électron en présence d'une particule de forme quelconque et constituée d'un matériau quelconque. Les calculs effectués dans le cas particulier d'une interface planaire séparant deux milieux semi-infinis et d'une interface sphérique sont reportés dans l'annexe F de ce manuscrit : les expressions ainsi obtenues en utilisant notre formalisme sont identiques avec celles rapportées dans la littérature mais obtenues par une méthode standard.

Contrairement à la décomposition modale de la fonction de Green géométrique (14.58) ou de la GLDOS, les expressions précédentes de Γ^{bound} montrent clairement une dépendance en énergie, en particulier à travers la permittivité diélectrique des milieux qui constituent la particule et son environnement et malgré le fait que Γ^{bound} ait pu être exprimée en terme des modes propres géométriques indépendants de

l'énergie et de la nature des milieux mis en jeu. Comme nous l'avons évoqué plus haut, la dispersion en énergie qui apparaît dans les permittivités est à l'origine de la perte de cohérence spatiale des modes propres géométriques, ce qui sera précisé et discuté à la fin de ce chapitre. Avant cela, nous allons maintenant reprendre les calculs précédents dans le cas d'une expérience de microscopie optique de champ proche (SNOM).

16.2 Microscopie optique de champ proche (SNOM)

Nous allons montrer ici que le formalisme que nous avons développé depuis le chapitre 13 et qui nous a permis de dériver différentes expressions de la probabilité de perte d'énergie d'un électron en terme des modes propres géométriques peut encore être utilisé pour une expérience de microscopie optique de champ proche (SNOM). Les différentes expressions dérivées nous permettront *in fine* de comparer l'EELS et le SNOM et de préciser ce qui est mesuré dans ces deux types d'expériences largement rencontrées en nanooptique [40].

Principe de base de la microscopie optique de champ proche. La microscopie optique de champ proche permet de détecter localement l'information contenue dans les composantes évanescentes du champ électromagnétique émis par un objet illuminé, ce qui est rendu possible par l'utilisation d'une sonde locale la plus ponctuelle possible positionnée à des distances nanométriques au-dessus de l'échantillon. Alors que les composantes propagatives émises par l'objet sont associées aux dimensions grossières de cet objet, les composantes évanescentes sont associées aux détails sous-longueur d'onde [25] et leur détection permet donc d'accéder à ces détails et d'obtenir une image de l'objet avec une résolution sous-longueur d'onde, c'est-à-dire de dépasser la limite de diffraction imposée par le critère de Rayleigh bien connu en optique.

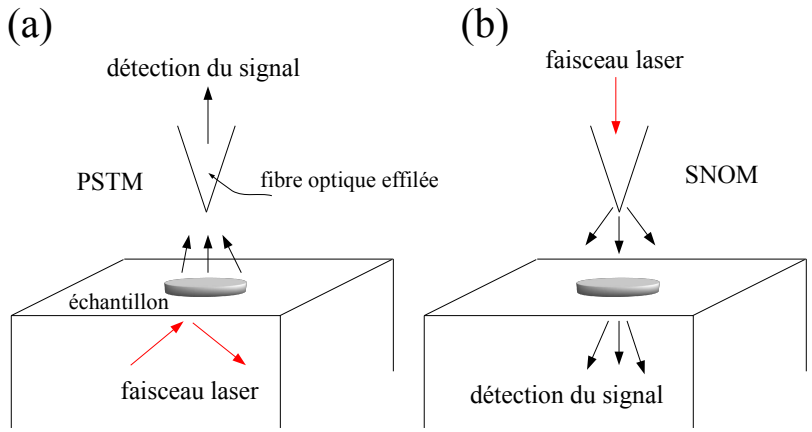


FIGURE 16.1 – *Les deux modes les plus utilisés en microscopie optique de champ proche. (a) Mode détection : l'onde évanescente est détectée localement à l'aide d'une fibre optique effilée (pointe) au-dessus de la surface (PSTM). (b) Mode illumination : l'objet est illuminé avec l'onde non radiative formée à l'extrémité d'une fibre optique effilée et le signal est détecté par transmission sous la surface (SNOM). Schéma adapté de [14].*

Deux modes sont généralement utilisés :

- le mode détection : l'onde évanescente est détectée localement à l'aide d'une fibre optique effilée au-dessus de la surface (PSTM) ;
- le mode illumination : l'objet est illuminé avec l'onde non radiative formée à l'extrémité d'une fibre optique effilée et le signal est détecté par transmission sous la surface (SNOM). Dans ce mode, le couplage du champ proche optique avec l'objet conduit à la formation d'une onde propagative détectée par transmission.

Il est montré dans [14] que le signal SNOM est une mesure de la densité locale d'états électromagnétiques de la particule étudiée (EMLDOS). Ce résultat est analogue à celui que nous avions dérivé dans la section 3.4 où nous avions montré que le signal EELS est une mesure de la EMLDOS de la particule étudiée mais évaluée dans l'espace des moments suivant la trajectoire de l'électron incident.

16.2.1 Formulation en terme de champ électrique

On peut montrer que le signal détecté dans une expérience SNOM est proportionnel à la valeur moyenne temporelle de la densité d'énergie émise dans tout l'espace par la particule sondée [14]. Si la sonde est modélisée par un dipôle oscillant à la

fréquence angulaire ω, c'est-à-dire de la forme $\boldsymbol{p}(t) = \boldsymbol{p}_0 \cos(\omega t)$, situé à la position $\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{R}_0, z)$ et orienté dans la direction $\alpha = x, y$ ou z, alors le signal détecté s'écrit, en ne considérant que la contribution due à la présence de la particule [14]

$$S^{\text{snom}}(\boldsymbol{r}, \omega) = -2\pi\omega^3 p_{0\alpha}^2 \Im\left[\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}_{\alpha\alpha}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}, \omega)\right], \tag{16.22}$$

où $\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}$ est la dyade de Green pour le champ électrique [4]. En utilisant la décomposition modale (14.41) de la dyade de Green, en supposant que le dipôle-sonde oscille dans la direction z et est plongé dans l'air, c'est-à-dire en prenant $\epsilon_2(\omega) = 1$ et $p = 1$, l'expression du signal mesuré en SNOM devient

$$\boxed{S^{\text{snom}}(\boldsymbol{R}_0, z, \omega) = -\frac{\omega}{2} p_{0z}^2 \sum_i \Im\left[\frac{1+\lambda_i}{\lambda(\omega) - \lambda_i}\right] |E_z^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0, z)|^2} \tag{16.23}$$

avec ici

$$\lambda(\omega) = \frac{1+\epsilon(\omega)}{1-\epsilon(\omega)}, \tag{16.24}$$

où $\epsilon(\omega)$ est la permittivité diélectrique de la particule.

Notons, que l'expression (16.23) où SNOM $\propto |E_z^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0, z|^2$ est très similaire à celle que l'on rencontre en photonique [14] mais n'avait jamais été exprimée avant en plasmonique en terme des modes propres géométriques. Notons cependant, qu'en photonique, cette expression est écrite terme des modes propres photoniques obtenus à partir de l'équation de Helmholtz dans le cas retardé et en l'absence de dissipation alors qu'ici notre expression est écrite en terme des modes propres géométriques obtenus à partir de l'équation BEM dans l'approximation non retardée et reste valable même en présence de dissipation [5]. Pour une position $\boldsymbol{R}_0$ fixée, le paramètre "expérimental" z (distance sonde-particule) peut être modifié à volonté par l'expérimentateur. Par ailleurs, le signal mesuré dans une expérience de spectro-

4. Attention car dans [14], la convention utilisée pour définir la dyade de Green n'est pas la même que la nôtre. En notant $\overleftrightarrow{\boldsymbol{S}}$ la dyade de Green utilisée dans [14], elle est reliée à la nôtre par la relation $\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}} = -\frac{1}{4\pi\omega^2}\overleftrightarrow{\boldsymbol{S}}$.

5. Cette remarque s'applique aussi, comme nous l'avons vu plus haut, aux expressions des EMLDOS photonique et plasmonique.

scopie de perte d'énergie des électrons (EELS), est aussi une fonction du carré du champ électrique mais celui-ci est évalué dans l'espace des moments suivant z (après une transformée de Fourier suivant z (pour des éléctrons incidents qui se propagent suivant l'axe Oz), c'est-à-dire que EELS $\propto |E_z^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0, \omega/v)|^2$ [voir Eq. (16.20)] et dans ce cas, c'est le paramètre $q = \omega/v$ qui peut être modifié par l'expérimentateur en changeant la vitesse v des électrons incidents.

16.2.2 Formulation en terme de densité de charges

Il est facile de dériver une expression du signal SNOM en terme des densités de charges propres $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ (modes propres géométriques) à partir de (16.23), en effet nous avons

$$E_z^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0, z) = -\left[\frac{\partial}{\partial z}\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}\right]_{\boldsymbol{r}=(\boldsymbol{R}_0,z)} \tag{16.25}$$

$$= \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) \frac{z - s_z}{\left[(x_0-s_x)^2 + (y_0-s_y)^2 + (z-s_z)^2\right]^{3/2}}$$

$$= \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) \frac{z - s^{\parallel}}{\left[|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{s}^{\perp}|^2 + (z-s^{\parallel})^2\right]^{3/2}}, \tag{16.26}$$

où $\boldsymbol{R}_0 = (x_0, y_0)$ et $\boldsymbol{s} = (\boldsymbol{s}^{\perp}, s^{\parallel})$ et donc

$$\boxed{S^{\text{snom}}(\boldsymbol{R}_0, z, \omega) = -\frac{\omega}{2} p_{0z}^2 \sum_i \Im\left[\frac{1+\lambda_i}{\lambda(\omega)-\lambda_i}\right] \left|\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) \frac{z - s^{\parallel}}{\left[|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{s}^{\perp}|^2 + (z-s^{\parallel})^2\right]^{3/2}}\right|^2}. \tag{16.27}$$

La décomposition modale (16.27) peut être comparée à celle que nous avons obtenue précedemment pour l'EELS [voir Eq. (16.17)]. Ces expressions, écrites en terme de $\sigma^i(\boldsymbol{s})$, montrent que dans une expérience EELS ou SNOM, le signal mesuré est une "image" de la densité de charges propre à la surface de la particule mais convoluée [6] par un noyau qui est différent en EELS et en SNOM mais avec cependant la même origine physique (due à l'interaction coulombienne). Notons cependant, qu'à

6. Le produit de convolution entre deux fonctions $f(x,y,z)$ et $g(x,y,z)$ est la fonction $(f * g)(x,y,z) = \int dx'dy'dz' f(x',y',z') g(x-x', y-y', z-z')$.

cause du carré qui intervient dans les expressions (16.17) et (16.27), l'EELS et le SNOM ne mesurent pas exactement la densité de charges convoluée mais plutôt la norme au carré de cette densité de charges convoluée, ce qui rend difficile la résolution du problème inverse, c'est-à-dire la détermination exacte des densités de charges à partir des cartes EELS ou SNOM expérimentales, en faisant une déconvolution des données (ce point sera rediscuté plus loin). En coordonnées cartésiennes, les noyaux de convolution pour l'EELS et le SNOM s'écrivent d'après (16.17) et (16.27)

$$\left\{ \begin{array}{rcll} B^{\text{eels}}(x,y,z) & = & e^{i\frac{\omega}{v}z} K_0\left(\frac{\omega}{v}\sqrt{x^2+y^2}\right) & \text{(16.28a)} \\ B^{\text{snom}}(x,y,z) & = & \dfrac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{3/2}}. & \text{(16.28b)} \end{array} \right.$$

Notons enfin que la position en énergie des résonances est la même en EELS et en SNOM et est donnée par les maxima de $\Im[-g_i(\omega)]$.

Nous résumons ci-dessous, de façon synthétique, les différentes expressions équivalentes que nous avons obtenues pour l'EELS et le SNOM (afin de simplifier les notations, nous n'avons pas écrit explicitement les préfacteurs devant les expressions)

$$\text{EELS} \sim \left\{ \begin{array}{l} \displaystyle\sum_i \Im\left[-g_i(\omega)\right] \left| \oint d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) e^{-i\omega/v s^{\parallel}} K_0\left(\frac{\omega|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{s}^{\perp}|}{v}\right)\right|^2 \\ \displaystyle\sum_i \Im\left[-g_i(\omega)\right] \left|\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0, q)\right|^2 \\ \displaystyle\sum_i \Im\left[-g_i(\omega)\right] \left|E_z^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0, q)\right|^2 \end{array} \right.$$

et

$$\text{SNOM} \sim \left\{ \begin{array}{l} \displaystyle\sum_i \Im\left[-g_i(\omega)\right] |E_z^{\text{bound},i}(\boldsymbol{R}_0, z)|^2 \\ \displaystyle\sum_i \Im\left[-g_i(\omega)\right] \left| \oint d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) \frac{z - s^{\parallel}}{\left[|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{s}^{\perp}|^2 + (z-s^{\parallel})^2\right]^{3/2}}\right|^2 . \end{array} \right.$$

16.3 Discussion EELS/SNOM

Nous sommes maintenant en mesure de discuter le lien qui existe entre les signaux expérimentaux obtenus en EELS et en SNOM et les densités de charges propres $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ du système étudié. Il est maintenant bien connu que la grandeur mesurée dans une expérience d'EELS ou de SNOM est liée à la densité locale d'états électromagnétiques (EMLDOS) de la particule [14, 117]. Dans le cas où les excitations sont des photons, la EMLDOS a une décomposition modale unique et l'interprétation de cette quantité en terme de distribution spatiale des modes propres photoniques est aisée. Dans le cas d'une excitation de surface dans l'approximation non retardée, pour laquelle aucune décomposition modale en terme de modes propres n'était disponible avant ce présent travail, les choses sont un peu plus difficiles. En effet, il s'avère que trois différentes décompositions modales peuvent être utilisées de façon équivalente mais avec une signification physique différente. Malgré ces différences, la position des maxima de ces trois expressions, à la fois en EELS et en SNOM, est donnée par celle de $\Im[-g_i(\omega)]$. Cependant, les expressions (16.13) et (16.20) pour l'EELS semblent montrer que l'EELS est une bonne mesure du carré du potentiel ou du carré du champ électrique suivant z créé par $\sigma^i(\boldsymbol{s})$, mais évalué cependant dans l'espace des moments, suivant la direction de propagation des électrons incidents. De la même façon, l'expression (16.23) pour le SNOM montre que le SNOM est une bonne mesure du carré du champ électrique suivant z évalué dans l'espace réel. De plus, l'EELS et le SNOM peuvent aussi être directement liés à la densité de charges propre à travers une convolution [voir Eqs. (16.17) et (16.27)]. Toutes ces descriptions équivalentes doivent être confrontées aux problèmes d'interprétation soulevés par quelques chercheurs sur le fait de savoir si l'EELS est une bonne mesure de la z-EMLDOS ou du potentiel dans l'espace réel [73].

La relation entre ces trois expressions est plus intuitive dans le cas particulier d'une nanoparticule plate dont le plan de symétrie est perpendiculaire à z (telle que celle montrée en Fig. 16.2). Notons que ce type de nanoparticules est très répandu en nanoplasmonique. De plus, les résultats expérimentaux les plus marquants sont obtenus avec ces structures dont la symétrie est particulièrement bien adaptée à la géométrie de l'expérience. Dans ces nanoparticules, les arguments de symétrie conduisent directement à l'existence de deux familles de modes : ceux à basse énergie sont symétriques en charge par rapport au plan de symétrie horizontal de la structure

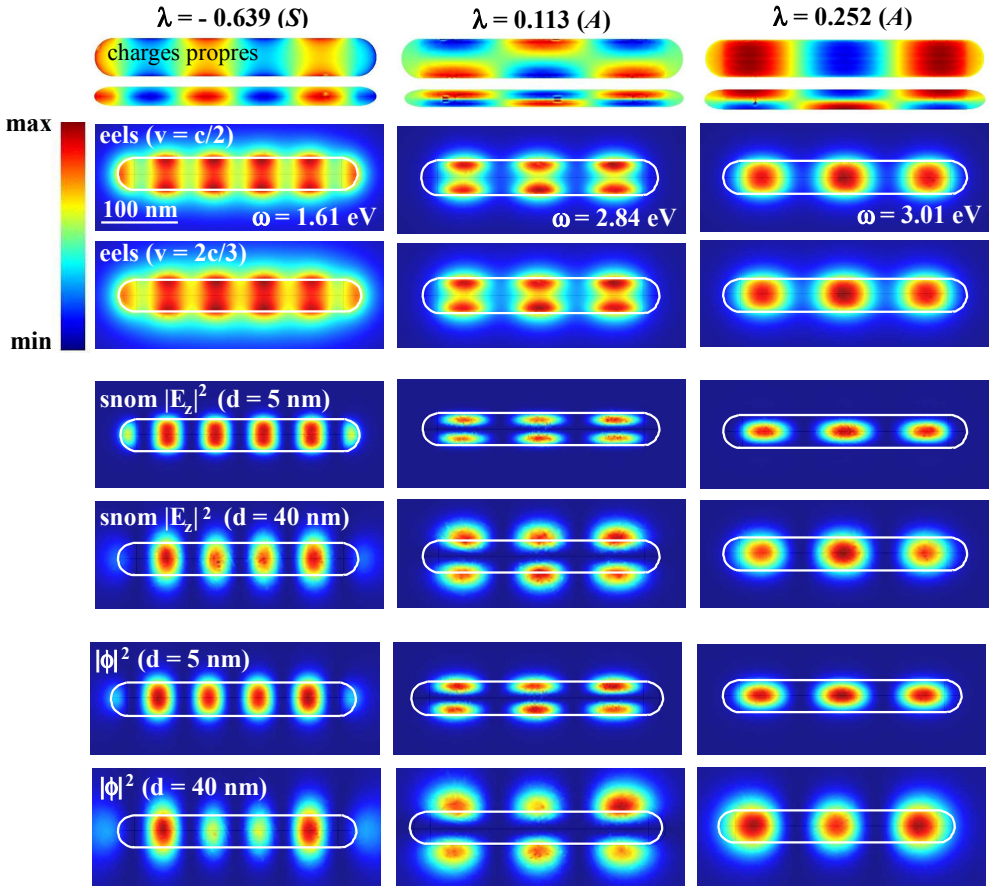


FIGURE 16.2 – *Simulations numériques BEM réalisées dans l'approximation non retardée pour une nanoparticule plate d'argent plongée dans l'air (rapport d'aspect = 15). Elles donnent les densités de charges propres (la face et la tranche de la particule sont représentées) (échelle de couleur : min < 0 et max > 0), l'EELS (min = 0) pour différentes vitesses des électrons incidents ($v = c/2$ et $v = 2c/3$), le SNOM (min = 0) pour un dipôle-sonde situé à une distance d au-dessus de la particule ($d = 5\,nm$ et $d = 40\,nm$) et la distribution spatiale du potentiel ($|\phi|^2$) au-dessus de la particule pour chaque mode calculé. L'énergie a été calculée en utilisant la relation $\omega_i = \omega_p/\sqrt{2}\sqrt{1+\lambda_i}$ valable lorsque la particule est décrite par un modèle de Drude non dissipatif. Le rapport des intensités vaut (par ordre croissant d'énergie) pour l'eels [$v = c/2$: 1/0.8/1 et $v = 2c/3$: 1/0.8/1.1] ; pour le snom [$d = 5\,nm$: 1/0.3/0.8 et $d = 40\,nm$: 1/0.03/1].*

(modes S) et ceux de haute énergie sont antisymétriques (modes A).

Nous voyons en figure 16.2 qu'à la fois les modes S et A sont associés à la création d'une onde stationnaire pour la densité de charges (onde stationnaire plasmonique). Le cas d'une nanoaparticule plate, qui implique que $s^{\parallel} \ll v/\omega$, rend plus intuitif l'expression (16.17) où l'on voit alors mieux que le signal EELS est donné par le carré

d'une convolution de la densité de charges (qui est maintenant une fonction 2D) : une image EELS filtrée à l'énergie du mode i est une image du carré de la convolution de la distribution spatiale de la densité de charges. Comme attendu d'après de précédents travaux sur la délocalisation inélastique, la convolution est d'autant plus faible que la vitesse des électrons incidents est petite et cela est vrai à la fois pour les modes S et A. Autrement dit, la délocalisation du signal inélastique, due à l'interaction coulombienne, s'interprète ici comme une convolution de la densité de charges propre. Il est nécessaire ici de faire quelques remarques. Premièrement, à cause de la dépendance en énergie du noyau de convolution, ce dernier est différent pour chaque mode. Pratiquement, cela signifie que nous ne pouvons pas comparer quantitativement la distribution spatiale de la densité de charges dans le plan $x-y$ de la particule pour deux modes différents si on n'a pas d'estimation *a priori* des différents noyaux de convolution pour ces deux modes. Deuxièmement, les maxima observés dans les images EELS filtrées peuvent être décalés par rapport à ceux des densités de charges propres, comme cela a été observé expérimentalement et numériquement dans des systèmes plats courbés [59]. En effet, la présence du module au carré dans l'expression (16.17) affecte les densités de charges convoluées, conduisant à des interférences non triviales entre différentes parties de la distribution spatiale des densités de charges et donc aussi une distribution spatiale du signal EELS non triviale (idem en SNOM). Nous voyons ici les limites sur la possibilité de comparer l'EELS ou le SNOM directement à la densité de charges plutôt qu'au potentiel ou au champ électrique. En particulier, la présence du module au carré après convolution implique qu'il est très difficile d'extraire la densité de charges à partir des cartes EELS (ou SNOM) par un processus de déconvolution puisque le noyau de convolution [7] est en fait très difficile à déterminer (phase inconnue...). Néanmoins, comme le montre la figure 16.2, le SNOM et moins trivialement l'EELS donnent une image assez proche de la distribution spatiale de la densité de charges dans le plan de symétrie (horizontale) de la particule quelque soit la symétrie des modes. Dans le cas de nanoparticules non plates, la convolution est moins simple à cause du manque d'adéquation entre la géométrie expérimentale et la symétrie de la particule.

Il a été rapporté dans [13] et [73] que nous pouvons trouver un plan au-dessus de la particule étudiée dans lequel la distribution spatiale de la z-EMLDOS filtrée

7. Plus précisément "les noyaux de convolution" puisqu'il y en a un par mode.

à l'énergie du mode i ($\sim |E_z^i(x,y,z)|^2$) ou du potentiel ($|\phi^i(x,y,z)|^2$) mime très bien la distribution spatiale du signal EELS malgré le fait que l'EELS soit une mesure du champ électrique selon z ($|E_z^i(x,y,q)|^2$) ou du potentiel ($|\phi^i(x,y,q)|^2$) mais évalué dans l'espace des moments suivant z (voir plus haut). Notre formalisme permet d'interpréter ce fait, surprenant *a priori*, dans le cas d'une nanoparticule plate. En effet, dans l'approximation non retardée, le potentiel est une fonction symétrique et monotone de z de chaque côté de la particule. L'extension spatiale selon z a quasiment la forme d'une exponentielle décroissante avec une longueur de décroissance de l'ordre de la longueur d'onde de l'excitation dans le plan $x-y$ de la particule et qui dépend de l'ordre du mode : $\phi^i(x,y,z) \sim \Phi^i(x,y)e^{-k^i z}$. Le gradient selon z du potentiel [i.e., $E_z^i(x,y,z)$] ou sa transformée de Fourier selon z [i.e., $\phi^i(x,y,q) \sim E_z^i(x,y,q)$] donne des fonctions qui ont toutes la même distribution spatiale dans le plan de la particule donnée par $\Phi^i(x,y)$ (cette fonction de x et y contient, par ailleurs, toute l'information physique sur l'excitation associée au mode i ce qui n'est bien sûr pas le cas de la fonction exponentielle décroissante qui décrit l'évolution du potentiel suivant z) et la même décroissance exponentielle selon z. Par conséquent, pour des nanoparticules plates, le signal EELS (ou SNOM) est similaire à la distribution spatiale, dans un plan au-dessus de la particule (pourvu que $z \neq 0$ puisque dans ce cas le champ électrique est nul pour les modes symétriques (modes S) alors que le potentiel est non nul), à la fois au champ électrique suivant z (donc à la z-EMLDOS) et au potentiel si bien que dans ce cas, la transformée de Fourier n'est en fait pas nécessaire (voir Fig. 16.2).

16.4 Discussion sur la cohérence spatiale

Nous allons maintenant discuter la perte de cohérence spatiale des modes propres définis par l'équation (13.7). Cette équation donne un ensemble de modes propres géométriques $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ ayant chacun une valeur propre λ_i parfaitement définie quelque soit la nature des milieux constituants la particule et son environnement qu'ils soient ou non dissipatifs. Comme exemple, la figure 16.3 (a) montre la distribution spatiale de six modes propres géométriques consécutifs d'une nanoantenne. Ces distributions spatiales sont totalement indépendantes des milieux mis en jeu mais dépendent seulement de la géométrie de la particule et naturellement du mode i considéré. Cela signifie que pour des structures ayant la même forme, à la fois les λ_i et les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$

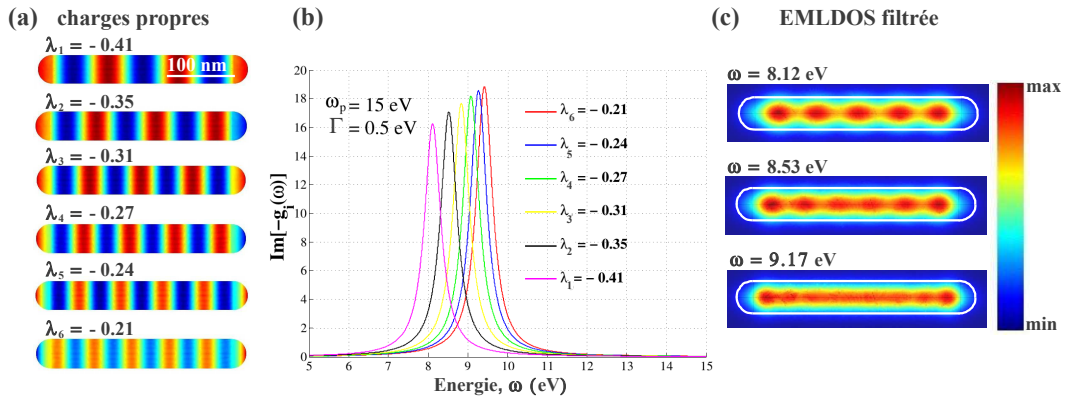


FIGURE 16.3 – *(a) Calculs BEM non retardés de six modes propres géométriques (charges) d'une nanoantenne. (b) Représentation graphique de la fonction* $\Im[-g_i(\omega)]$ *pour la nanoantenne plongée dans l'air et décrite par un modèle de Drude dissipatif :* $\epsilon_1(\omega) = 1-\omega_p^2/\omega(\omega+i\Gamma)$*. (c) Calculs BEM de la EMLDOS (*$\rho^{SP}(\boldsymbol{r},\omega)$*]) filtrée autour d'une énergie donnée à 30 nm au-dessus de la particule. Echelle de couleur : pour les charges propres : min* < 0 *et max* > 0 *et pour la EMLDOS : min, max* > 0*.*

seront identiques quelque soit le type d'excitations (transitions interbandes, excitons, plasmons...) et la nature des milieux (dissipatifs ou pas...). Cela semble être en contradiction avec les expériences pour lesquelles on s'attend, par exemple, à ce que les distributions spatiales soient bien définies pour des plasmons de surface seulement dans de bons métaux et pas dans de mauvais métaux ou des isolants, autrement dit que les résultats expérimentaux dépendent du milieu étudié et pas seulement de sa géométrie. Cette contradiction apparente est due au fait, que dans les expériences (EELS ou SNOM par exemple), ce ne sont pas directement les densités de charges propres qui sont mesurées mais plutôt des quantités proches de la EMLDOS filtrée autour d'une énergie donnée.

La section 15.1 a montré que nous pouvions exprimer la EMLDOS sous la forme d'une décomposition modale en terme des champs électriques créés par les modes propres géométriques $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ (idem pour l'EELS et le SNOM). Pour une énergie donnée, le poids apporté à chacun des champs associé au mode i est donné par $\Im[-g_i(\omega)]$ [voir Fig. 16.3 (b)], où la fonction de réponse $g_i(\omega)$ dépend de l'énergie à travers la permittivité diélectrique des milieux constituants la particule et son environnement et du mode. Pour un matériau donné (ayant une permittivité diélectrique donnée) et à une énergie donnée, si le poids du mode propre géométrique i domine sur le poids des autres modes $(i-1, i+1\ldots)$ dans la décomposition modale, alors la distribution spatiale du mode i sera clairement identifiée dans la EMLDOS filtrée en énergie [voir

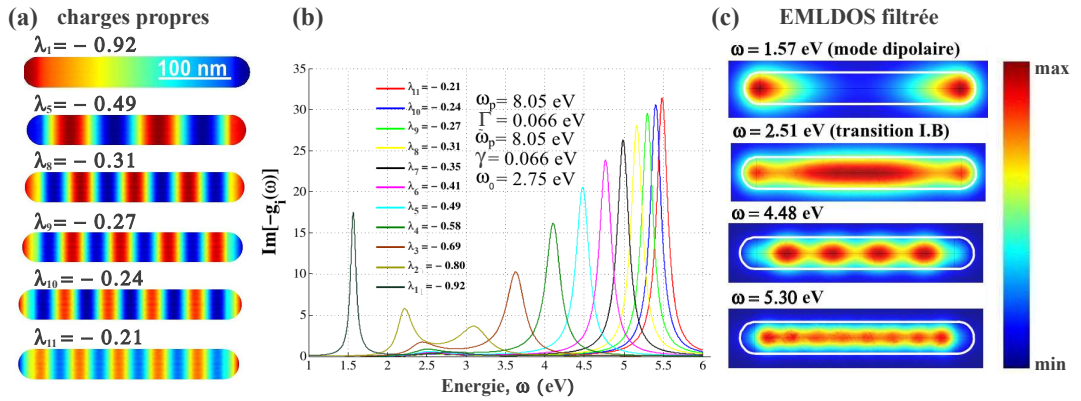


FIGURE 16.4 – *(a) Calculs BEM non retardés de six modes propres géométriques (charges) d'une nanoantenne. (b) Représentation graphique de la fonction $\Im[-g_i(\omega)]$ pour la nanoantenne plongée dans l'air et décrite par un modèle de Drude dissipatif : $\epsilon_1(\omega) = 1-\omega_p^2/\omega(\omega+i\Gamma)$. (c) Calculs BEM de la EMLDOS ($\rho^{SP}(\boldsymbol{r},\omega)$]) filtrée autour d'une énergie donnée à 30 nm au-dessus de la particule. Echelle de couleur : pour les charges propres : min < 0 et max > 0 et pour la EMLDOS : min, max > 0.*

Fig. 16.3 (c) autour de $\omega = 8.12\,\text{eV}$]. Au contraire, si deux ou plusieurs modes se recouvrent, c'est-à-dire dans le cas où plusieurs modes sont excités avec des poids similaires, dans la limite de résolution expérimentale, les distributions spatiales correspondantes s'additionneront de façon incohérente dans la EMLDOS impliquant une perte de cohérence spatiale des modes propres géométriques (ou plus explicitement un brouillage de la EMLDOS) [voir Fig. 16.3 (c) autour de $\omega = 9.17\,\text{eV}$]. C'est par conséquent la relation de dispersion des permittivités diélectriques) déterminant l'évolution de $\Im[-g_i(\omega)]$, $\forall i$ (amplitude, largeur à mi-hauteur, distance entre les maxima...), qui sera à l'origine, dans les expériences, d'une différence entre différents types de matériaux étudiés. Evidemment, la perte de cohérence temporelle, due à la dissipation dans les matériaux (augmentation de la largeur à mi-hauteur de $\Im[-g_i(\omega)]$), induira un mélange de plusieurs modes à la même énergie et par conséquent une perte de cohérence spatiale. Cependant, un effet peut-être plus subtil doit être noté : même pour un matériau métallique (idéal) non dissipatif, tous les ω_i (tels que $\lambda[\epsilon(\omega_i)] = \lambda_i$) tendent vers la même énergie (l'énergie du plasmon de surface à l'interface entre deux milieux semi-infinis correspondant à $\lambda_i = 0$) quand i tend vers l'infini. Proche de cette limite, la densité d'états diverge (la courbe de dispersion de l'excitation devient horizontale comme le montre la figure 2.4), si bien que même avec une très bonne résolution expérimentale mais nécessairement finie, la perte de cohérence spatiale apparaîtra toujours à grand i.

Finalement, dans le cas de matériaux plus complexes, il est remarquable de noter que pour la même valeur propre λ_i, il peut lui être associé différentes énergies ω_i ou même un continuum d'énergie par ce que $\Im[-g_i(\omega)]$) peut avoir plusieurs maxima en énergie. Dans le cas simplifié d'une particule constituée d'un matériau homogène décrit par un modèle de Drude-Lorentz prenant en compte la présence d'une transition interbande, à chaque λ_i correspond deux pics en énergie [voir Fig. 16.4 (b)]. Dans ce cas, il est remarquable de noter que le second pic, dû à la transition interbande, ne disperse plus à partir d'une certaine énergie et s'empilent, ici, autour de $\omega = 2.51\,\text{eV}$, contrairement aux pics principaux dus aux excitations de surface de la particule [voir Fig. 16.4 (b)]. La perte de coherence spatiale des modes propres géométriques apparaît ici autour de $2.5\,\text{eV}$ là où les pics secondaires s'empilent [voir Fig. 16.4 (c)] mais aussi, comme précédemment, à haute énergie là où la densité de modes devient importante, c'est-à-dire ici typiquement pour des énergies $\omega > 5.3\,\text{eV}$ comme le montre les figures 16.4 (b-c).

Nous avons finalement montré que la relation de dispersion en énergie des permittivités diélectriques des milieux mis en jeu est responsable de la perte de cohérence spatiale des modes propres géométriques (ou plus explicitement d'un brouillage de la EMLDOS filtrée en énergie) et des différences qui peuvent être observées dans les images EELS ou SNOM filtrées en énergie bien que ces quantités expérimentales aient pu être exprimées, comme on l'a vu plus haut, en terme des modes propres géométriques qui eux sont par nature indépendants de l'énergie et de la nature des milieux sous-jacents. Le cas simpliste d'une particule constituée d'un matériau homogène décrit par un modèle de Drude dissipatif a montré qu'une seule résonance en énergie peut être associée à chacune des valeurs propres géométriques de la particule. Dans ce cas, la perte de cohérence spatiale apparaîtra toujours à grand i, c'est-à-dire à des énergies (élevées) où la densité d'états commence à diverger, mais aussi à plus basse énergie à cause de la dissipation. Enfin dans le cas plus complexe où la particule est constituée d'un matériau décrit par un modèle de Drude-Lorentz dissipatif incluant une transition interbande, deux résonances en énergie peuvent être associées à chacune des valeurs propres géométriques de la particule. Comme dans le cas précédent, la perte de cohérence spatiale apparaîtra toujours à grand i ou à plus basse énergie à cause de la dissipation mais aussi autour de l'énergie où tous les pics secondaires, dus à la transition interbande, s'empilent.

Conclusions générales et perspectives

Mon travail de thèse s'est divisé en une partie expérimentale, une partie de simulations numériques et une partie théorique :

- Dans la partie expérimentale, nous avons cartographié dans le domaine spectral du visible et du proche infra-rouge les premières résonances de surface de quatre split-ring resonators (SRRs) individuels en argent de tailles et de formes légèrement différentes et fabriqués par N. Feth *et al* en Allemagne par une technique de lithographie électronique adaptée à une étude par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS). Les différents échantillons ont ainsi pu être étudiés par EELS dans un microscope électronique à transmission à balayage au LPS. Cette étude expérimentale a été complétée par des simulations numériques réalisées dans les cas retardé par V. Myroshnychenko *et al* en Espagne et dans l'approximation non retardée par moi-même. Ces expériences ont montré que la distribution spatiale des plasmons de surface (densités de charges plasmonique) dans les SRRs est similaire à celle d'une onde stationnaire d'une nanoantenne de même section et de même longueur, alors que la distribution spatiale du champ électrique et donc du signal EELS est différente dans les SRRs à cause de leur forme recourbée par rapport à celle d'une nanoantenne. Le couplage entre les deux pattes du SRR introduit par ailleurs un espacement en énergie différent entre les modes pris successivement, alors que la séparation en énergie entre les modes symétriques en charge d'une part et les modes antisymétriques d'autre part d'une nanoantenne peut encore être maintenue dans un SRR. Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus ont été publiés dans [59].

  La déconvolution des spectres après acquisition des données a été nécessaire pour augmenter à la fois la résolution en énergie et le rapport signal sur fond permettant de détecter plus clairement les pics proches du pic élastique et de très faible amplitude dans les spectres EELS et en particulier, ici, pour détecter la première résonance des SRRs. Le dispositif expérimental utilisé (microscope et spectro-

mètre) pourrait être amélioré en utilisant un microscope muni d'un monochromateur afin de limiter les effets de polychromaticité du faisceau d'électrons incident responsables de la dégradation de la résolution en énergie. Ce nouveau dispositif permettrait ainsi d'améliorer grandement la résolution en énergie à quelques meV sans avoir à déconvoluer les spectres. Il serait alors possible d'extraire en EELS la largeur naturelle (et donc le temps de vie) des résonances détectées sans être limité par les effets de polychromaticité qui imposent une largeur des résonances beaucoup plus grande que leur largeur naturelle.

Ce travail, qui a permis de cartographier les premières résonances de surface de SRRs individuels, devrait maintenant donner des renseignements utiles sur les métamatériaux constitués par ces SRRs. Par ailleurs, la technique expérimentale et les outils numériques que nous avons proposés peuvent être désormais appliqués à toutes les structures fabriquées par lithographie électronique, ouvrant ainsi la voie à une caractérisation complète du champ proche optique d'un vaste ensemble de métamatériaux.

- Dans la partie consacrée aux simulations numériques, mon travail a consisté à implémenter les équations BEM dans l'approximation non retardée en m'appuyant sur les travaux de F. J. García de Abajo *et al* [29]. Ces équations ont été implémentées et résolues en utilisant la méthode de Galerkin dans le logiciel commercial COMSOL. Ce travail a été appliqué au cas des SRRs ce qui a permis, en complément des simulations numériques retardées réalisées par V. Myroshnychenko, d'interpréter nos résultats expérimentaux. Au-delà de ces expériences, ce travail d'implémentation numérique permet désormais au groupe STEM de posséder son propre outil pour faire des simulations numériques et ainsi calculer rapidement des cartes EELS et plus généralement les grandeurs électromagnétiques (champ électrique, potentiel...) qui apparaissent dans une expérience EELS dans le domaine des pertes proches ou SNOM. Ces simulations ont été réalisées en utilisant un ordinateur de bureau mais le code de calcul peut en fait être parfaitement parallélisé en utilisant les options disponibles deans COMSOL. Par exemple, cela permettrait au groupe STEM et en étant complètement indépendant d'étudier théoriquement diverses nanoparticules : position en énergie, distribution spatiale des résonances de surface...en fonction de la forme et des dimensions de la nanostructure étudiée (SRR, nanoantenne, nanoantenne couplée...).

- Dans la partie théorique, un nouveau type de mode propre quasistatique appelé *mode propre géométrique* qui dépendent seulement de la géométrie de la particule ont été introduits, ce qui nous a permis de dériver, pour la première fois, une expression universelle de la EMLDOS plasmonique en présence de dissipation. Aussi, une expression explicite de la EMLDOS en terme d'énergie a été dérivée en modélisant le milieu constituant la particule par un modèle de Drude dissipatif. Nous avons montré que l'expression obtenue dans la limite non dissipative est identique à celle de la EMLDOS bien connue en photonique. Différentes décompositions modales équivalentes de l'EELS et du SNOM ont été obtenues. Ces expressions nous ont permis de montrer que les images EELS et SNOM filtrées en énergie sont une mesure de la densité de charges propre à la surface de la particule mais convoluée par un noyau différent en EELS et en SNOM mais qui a pour origine l'interaction coulombienne. Ces expressions nous ont permis aussi de montrer que dans le cas de nanoparticules plates, telle que celles que nous avons étudiées (SRRs), l'EELS (ou le SNOM) est une bonne mesure du potentiel ou du champ électrique évalués dans un plan parallèle au-dessus de la particule. Un nouveau type de densité d'états pour les modes propres géométriques, appelée *densité locale d'états géométriques* ou *GLDOS*, définie dans le plan complexe, a été introduite par analogie avec la EMLDOS standard définie dans l'espace réel sous-tendu par l'énergie. Il a été montré que, contrairement à la EMLDOS, la GLDOS est indépendante de l'énergie et de la nature des milieux mis en jeu mais dépend juste de la géométrie de la particule. Finalement, nous avons montré que la dispersion en énergie des permittivités diélectriques des milieux mis en jeu est responsable de la perte de cohérence spatiale des modes propres géométriques et des différences que l'on peut observer dans les expériences EELS ou SNOM réalisées sur des matériaux différents bien que ces quantités expérimentales puissent être exprimées en terme des modes propres géométrique indépendants de la nature de ces matériaux.

D'autres applications de notre formalisme peuvent maintenant être envisagées comme par exemple le calcul de la longueur de localisation des modes propres définis par le moment statistique d'ordre un et deux du champ électrique au carré. Cette quantité est en effet fréquemment utilisée dans l'étude des milieux désordonnés (ou milieux aléatoires) [119] et semble être facilement accessible en utilisant notre formalisme (travail de thèse de A. Losquin au LPS). Par ailleurs, dans un

contexte complètement différent, notre formalisme pourrait être utilisé aussi pour obtenir l'expression des opérateurs de création et d'annihilation des excitations des plasmons de surface dans un milieu dissipatif ce qui permettrait ainsi d'acceder par exemple à des grandeurs telles que la période des oscillations de Rabi des plasmons de surface quasistatiques dans une particule métallique... A notre connaissance, un tel calcul effectué dans la limite quasistatique n'a pas encore été traité rigoureusement en plasmonique quantique. Finalement, une extension de notre formalisme dans le cas retardé, c'est-à-dire en prenant en compte les effets de retard de l'interaction coulombienne, peut aussi être envisagée.

Annexe A

Fonctions de Green et formulation intégrale

Les expériences de spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) que nous avons réalisées pour étudier des split-ring resonators (SRRs) ont été complétées en partie par des simulations numériques basées sur la méthode des éléments finis de frontière (BEM). Brièvement, l'interaction entre les électrons incidents et la nanoparticule étudiée est entièrement décrite classiquement par l'équation de Poisson portant sur le potentiel électrostatique. La méthode des éléments finis de frontière utilisée dans nos simulations numériques nous a permis de résoudre le problème de Poisson sans qu'on ait eu à préciser les conditions aux limites sur le potentiel et ainsi de calculer la densité de charges induite à la surface d'un SRR puis les grandeurs électromagnétiques dérivées (potentiel, champ électrique, EELS...) pour chacune des excitations de surface du SRR. J'introduis ici, de façon très générale, le vocabulaire et une partie du formalisme utilisés dans le chapitre 4 permettant ainsi d'en faciliter sa lecture. Les expressions obtenues dans cette annexe seront valables pour n'importe quelle grandeur indépendante du temps : $f(\boldsymbol{r})$ ou qui dépend du temps mais qui est évaluée dans l'espace des fréquences angulaires [1], c'est-à-dire après une transformée de Fourier en temps : $f(\boldsymbol{r}, \omega)$. Dans la suite, afin de simplifier les expressions, nous noterons simplement cette grandeur en ne faisant intervenir que les variables d'espace. Par ailleurs, nous utiliserons le système d'unité CGS (gaussien) pour exprimer les grandeurs électromagnétiques.

Considérons une quantité physique quelconque qui dépend explicitement des coordonnées spatiales. Cette quantité peut être par exemple un potentiel électrostatique, un champ électrique ou même un champ de température. Nous supposerons que cette quantité physique est reliée à une source par une équation aux dérivées

1. Cette dernière situation correspond précisément à celle de nos simulations numériques.

partielles (EDP) linéaire. Cette équation peut être par exemple l'équation de Poisson bien connue en électrostatique et que nous avons utilisée dans nos propres simulations numériques (voir plus loin)

$$\nabla \left[\epsilon(\boldsymbol{r})\nabla\phi(\boldsymbol{r})\right] = -4\pi\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) \tag{A.1}$$

reliant le potentiel électrostatique à une densité volumique de charges extérieure. Cette EDP ne suffit pas à elle même à déterminer de façon unique la solution du problème. Pour obtenir une telle solution, on lui adjoint habituellement des conditions aux limites (CL), c'est-à-dire que l'on impose à ce que la grandeur recherchée prenne une certaine valeur dans un certain domaine de l'espace. En électrostatique, par exemple, il est d'usage de choisir le potentiel nul à l'infini (à condition bien sûr qu'il n'y ait pas de charges à l'infini) et d'imposer une certaine valeur du potentiel sur les bords du domaine d'intérêt [38]. Cependant dans une expérience EELS (ou SNOM), par exemple, les CL ne sont pas fixées et ne sont donc pas connues et il faut trouver un autre moyen pour résoudre cette équation. Nous verrons plus loin, que l'utilisation des conditions de continuité du potentiel et du déplacement électrique à la traversée de la particule étudiée permet de résoudre numériquement le problème de Poisson malgré l'absence de CL.

La *fonction de Green* du problème est par définition le champ particulier créé par une source localisée en un point de l'espace que nous appellerons *source ponctuelle* et que l'on représentera par une fonction delta de Dirac [2]. Le champ total induit par une distribution de source arbitraire est alors obtenu par la superposition des champs créés par ces sources ponctuelles. Notons que pour une EDP donnée, il existe en fait une infinité de fonctions de Green qui correspondent à des conditions aux limites différentes. Comme nous le verrons plus loin, la solution générale d'une EDP correspondant à des conditions aux limites particulières peut s'exprimer à l'aide de n'importe quelle fonction de Green de cette EDP associée à d'autres conditions aux limites.

2. Plus rigoureusement, il s'agit en fait d'une distribution appelée *distribution de Dirac* [38].

A.1 Définition générale des fonctions de Green

Considérons un système quelconque contenu dans un domaine Ω dans lequel se trouvent des sources distribuées selon la densité $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$ (voir Fig. A.1)

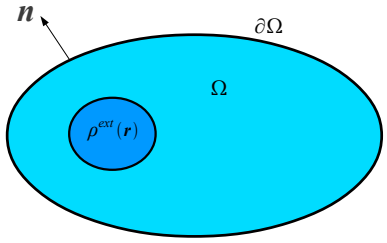


FIGURE A.1 – *Système contenu dans un domaine Ω dans lequel se trouvent des sources distribuées selon la densité $\rho^{ext}(\boldsymbol{r})$.*

Le champ $\phi(\boldsymbol{r})$ créé par ces sources s'écrit formellement [3]

$$\begin{cases} \mathcal{O}\phi(\boldsymbol{r}) = \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) \\ CL(\phi), \end{cases} \tag{A.2}$$

où $\mathcal{O}$ est un opérateur différentiel linéaire et $CL(\phi)$ sont les conditions aux limites qui portent en général sur la valeur de $\phi(\boldsymbol{r})$ (conditions aux limites de Dirichlet) et/ou de ses dérivées partielles (conditions aux limites de Neumann) sur le bord $\partial\Omega$ du domaine.

La fonction de Green scalaire $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ de l'opérateur $\mathcal{O}$ est définit comme le champ élémentaire créé au point $\boldsymbol{r}$ par une source ponctuelle placée en $\boldsymbol{r}'$

$$\begin{cases} \mathcal{O}_{\boldsymbol{r}} G(\mathbf{r}, \boldsymbol{r}') = \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \\ CL(G), \end{cases} \tag{A.3}$$

où $CL(G)$ sont les conditions aux limites qui portent sur G et qui peuvent être différentes de celles qui portent sur ϕ.

A.2 Fonctions de Green de l'opérateur Laplacien

Nous allons donner ici les différentes conditions aux limites portant sur G et ϕ habituellement utilisées en physique et qui permettent d'obtenir différentes fonc-

3. Nous ne considérons ici que des champs scalaires.

tions de Green de l'opérateur laplacien. Cet opérateur différentiel est celui que nous avons considéré dans nos propres simulations numériques mais il apparaît aussi dans d'autres branches de la physique (hydrodynamique, acoustique, mécanique...). Cet opérateur est donc tout à fait adapté pour illustrer la section précédente et pour introduire le formalisme utilisé dans nos simulations numériques. Les résultats obtenus seront en fait complètement généraux et le champ ϕ pourra être remplacé, par exemple, par un potentiel de vitesse ou un champ de pression et pourra même prendre des valeurs complexes...

Considérons, par exemple, l'équation de Poisson dans le vide qui apparaît en électrostatique

$$\nabla^2\phi(\boldsymbol{r}) = -4\pi\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}). \tag{A.4}$$

Pour trouver une solution unique au problème précédent, on peut lui adjoindre des conditions aux limites qui portent sur la valeur de ϕ et/ou de ses dérivées partielles sur le bord $\partial\Omega$ du domaine Ω (voir Fig. A.1).

▷ **Conditions aux limites de Dirichlet**. Ces conditions aux limites sont définies en imposant une valeur particulière au champ ϕ sur $\partial\Omega$

$$\phi(\boldsymbol{r}) = D(\boldsymbol{r}) \quad \text{pour} \quad \boldsymbol{r} \in \partial\Omega, \tag{A.5}$$

où D est une fonction de l'espace donnée.

▷ **Conditions aux limites de Neumann**. Ces conditions aux limites sont définies en imposant une valeur particulière à la composante normale du gradient du champ sur $\partial\Omega$ ainsi qu'à ϕ en un point particulier de Ω

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi(\boldsymbol{r}) = N(\boldsymbol{r}) \;\; \text{pour} \;\; \boldsymbol{r} \in \partial\Omega \;\; \text{et} \;\; \phi(\boldsymbol{r}_0) = c \;\; \text{pour} \;\; \boldsymbol{r}_0 \in \Omega, \tag{A.6}$$

où N est une fonction de l'espace donnée et c est un nombre donné (qui peut être complexe pour un champ ϕ plus général). Les conditions aux limites de Dirichlet et de Neumann sont celles qui sont le plus fréquemment utilisées en électrostatique [38].

▷ **Conditions aux limites de Robin**. Les conditions aux limites de Robin interviennent, par exemple, dans des problèmes de diffusion et combinent à la fois les

conditions aux limites de Dirichlet et celles de Neumann

$$\boldsymbol{n} \cdot \nabla\phi(\boldsymbol{r}) + h(\boldsymbol{r})\phi(\boldsymbol{r}) = 0 \quad \text{pour} \quad \boldsymbol{r} \in \partial\Omega. \tag{A.7}$$

On peut montrer que si une solution de l'EDP (A.4) complétée avec l'une des trois conditions aux limites précédentes est trouvée alors elle est unique [38].

A.3 Formulation intégrale de l'équation de Poisson

Nous dérivons ici différentes formulations intégrales équivalentes à l'équation de Poisson (A.1) et qui sont le point de départ des méthodes intégrales (BEM direct...) utilisées, par exemple, pour résoudre numériquement le problème de Poisson dans le contexte d'une expérience EELS.

Considérons l'équation de Poisson (A.1) pour un problème faisant intervenir deux régions Ω_1 et Ω_2 limitées respectivement par les frontières $\partial\Omega_1$ et $\partial\Omega_2$. On suppose que la densité volumique de charges $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$ est située dans la région 2 (voir Fig. A.2). Nous supposerons de plus que les régions 1 et 2 sont constituées d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale ϵ_1 et ϵ_2 respectivement.

Dans la région 1 dans laquelle il n'y a pas de charges, l'équation de Poisson s'écrit

$$-\nabla^2\phi_1(\boldsymbol{r}) = 0. \tag{A.8}$$

et dans la région 2

$$-\nabla^2\phi_2(\boldsymbol{r}) = 4\pi\frac{\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r})}{\epsilon_2}. \tag{A.9}$$

Dans les régions 1 et 2 et en considérant le second membre de (A.9) comme étant un terme source, une fonction de Green de l'équation de Poisson vérifie l'équation

$$-\nabla^2 G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = 4\pi\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'). \tag{A.10}$$

En multipliant l'équation (A.9) par $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ et l'équation (A.10) par $\phi_2(\boldsymbol{r})$ puis en

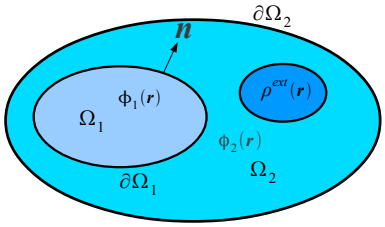


FIGURE A.2 – *On considère deux régions Ω_1 et Ω_2 limitées respectivement par les frontières $\partial\Omega_1$ et $\partial\Omega_2$. On suppose que la densité volumique de charges $\rho^{ext}(\boldsymbol{r})$ est située dans la région 2.*

soustrayant les deux équations obtenues et en intégrant seulement dans la région 2 (sans intégrer dans la région 1), on obtient

$$\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ [G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\nabla^2\phi_2(\boldsymbol{r}) - \phi_2(\boldsymbol{r})\nabla^2 G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')] = -\frac{4\pi}{\epsilon_2}\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) + \begin{cases} 4\pi\phi_2(\boldsymbol{r}'), & \boldsymbol{r}' \in \Omega_2 \\ 0, & \boldsymbol{r}' \in \Omega_1. \end{cases} \tag{A.11}$$

En utilisant le théorème de Green [38] pour transformer l'intégrale de volume du premier membre en une intégrale de surface, cela donne

$$-\int_{\partial\Omega_1+\partial\Omega_2} d\boldsymbol{s}\ \boldsymbol{n}\cdot[G(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}')\nabla\phi_2(\boldsymbol{s}) - \phi_2(\boldsymbol{s})\nabla G(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}')] = -\frac{4\pi}{\epsilon_2}\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) + \begin{cases} 4\pi\phi_2(\boldsymbol{r}'), & \boldsymbol{r}' \in \Omega_2 \\ 0, & \boldsymbol{r}' \in \Omega_1, \end{cases} \tag{A.12}$$

où $\boldsymbol{n}$ est un vecteur normal défini à la surface de la région 1 et dirigé vers l'extérieur.

La situation décrite dans la section A.1 peut être retrouvée en faisant tendre vers 0 le volume de la région 1 et en gardant la frontière de la région 2 à distance finie

$$-\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}\ \boldsymbol{n}\cdot[G(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}')\nabla\phi_2(\boldsymbol{s})-\phi_2(\boldsymbol{s})\nabla G(\boldsymbol{s},\boldsymbol{r}')] = -\frac{4\pi}{\epsilon_2}\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) + \begin{cases} 4\pi\phi_2(\boldsymbol{r}'), & \boldsymbol{r}'\in\Omega \\ 0, & \boldsymbol{r}'\notin\Omega, \end{cases} \tag{A.13}$$

c'est-à-dire, après avoir échangé les rôles de $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{r}'$

$$\left.\begin{array}{l} \boldsymbol{r}\in\Omega,\ \phi_2(\boldsymbol{r}) \\ \boldsymbol{r}\notin\Omega,\ 0 \end{array}\right\} = \int_\Omega d\boldsymbol{r}'\ \frac{G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{\epsilon_2}\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}') - \frac{1}{4\pi}\oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}'\ \boldsymbol{n}'\cdot[G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}')\nabla'\phi_2(\boldsymbol{s}')-\phi_2(\boldsymbol{s}')\nabla' G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}')], \tag{A.14}$$

où Ω désigne maintenant le volume occupé par la région 2 dans laquelle se trouve la densité de charges. Cette équation intégrale donne de façon formelle la solution de l'équation de Poisson valable pour n'importe quelle fonction de Green du Laplacien. Pour déterminer la solution unique du problème, on peut préciser des conditions aux limites sur G et ϕ_2 lorsque celles-ci sont connues.

A.3.1 Fonctions de Green de Dirichlet

Les fonctions de Green de Dirichlet sont définies en imposant les conditions aux limites de Dirichlet : $G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = D(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')\ \forall\boldsymbol{r}\in\partial\Omega$ et $\forall\boldsymbol{r}'\in\Omega$. Il y a bien sûr une infinité de fonctions de Green correspondant à ces conditions aux limites puisqu'il y a une infinité de choix possibles pour D. La fonction de Green de Dirichlet homogène est la plus utilisée et est définie en choisissant $D(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')=0$, c'est-à-dire que

$$\begin{cases} -\nabla^2 G_{DH}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = 4\pi\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \\ G_{DH}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = 0 \quad \forall\boldsymbol{r}\in\partial\Omega, \quad \forall\boldsymbol{r}'\in\Omega, \end{cases} \tag{A.15}$$

ce qui permet de définir entièrement la fonction de Green du Laplacien. En imposant de plus les conditions de Dirichlet à ϕ_2, l'équation intégrale (A.14) devient, pour $\boldsymbol{r}\in\Omega$

$$\phi_2(\boldsymbol{r}) = \int_\Omega d\boldsymbol{r}' \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}') \frac{G_{DH}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')}{\epsilon_2} + \frac{1}{4\pi} \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' D(\boldsymbol{s}') \; \boldsymbol{n}' \cdot \nabla' G_{DH}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{s}'), \qquad \text{(A.16)}$$

où $D(\boldsymbol{s}')$ est la valeur de $\phi_2(\boldsymbol{r}')$ sur le bord du domaine imposée par les conditions aux limites de Dirichlet.

A.3.2 Fonctions de Green de Neumann spéciales

On peut montrer qu'il n'existe pas de fonctions de Green vérifiant les conditions aux limites de Neumann homogènes pour lesquelles $N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = 0$ sur le bord du domaine. Par contre, nous pouvons imposer des conditions aux limites non homogènes avec $N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = -1/S \; \forall \boldsymbol{r} \in \partial\Omega$ (appelées *conditions aux limites de Neumann spéciales*) où $S = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}$ est l'aire du domaine, c'est-à-dire que

$$\begin{cases} -\nabla^2 G_N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = 4\pi\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}') \\ \boldsymbol{n} \cdot \nabla G_N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = -1/S \quad \forall \boldsymbol{r} \in \partial\Omega, \quad \forall \boldsymbol{r}' \in \Omega \\ G_N(\boldsymbol{r}_0, \boldsymbol{r}') = c(\boldsymbol{r}') \quad \forall \boldsymbol{r}' \in \Omega. \end{cases} \qquad \text{(A.17)}$$

En imposant de plus les conditions aux limites de Neumann à ϕ_2, l'équation intégrale (A.14) devient, pour $\boldsymbol{r} \in \Omega$

$$\phi_2(\boldsymbol{r}) = \int_\Omega d\boldsymbol{r}' \rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}') \frac{G_N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')}{\epsilon_2} - \frac{1}{4\pi S} \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' \phi_2(\boldsymbol{s}') - \frac{1}{4\pi} \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s}' G_N(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{s}') N(\boldsymbol{s}'), \qquad \text{(A.18)}$$

où $N(\boldsymbol{s}')$ est la valeur de $\boldsymbol{n}' \cdot \nabla\phi_2(\boldsymbol{s}')$ sur le bord du domaine imposée par les conditions aux limites de Neumann.

A.3.3 Fonction de Green homogène du système infini

Il n'est pas nécessaire en fait d'utiliser des conditions aux limites définies uniquement sur la frontière de la région 1. Un autre domaine plus vaste qui engloberait Ω_1 peut aussi être utilisé. Ce domaine peut être par exemple l'espace tout entier dont les bords seraient rejetés à l'infini. Cette situation peut se retrouver en considérant l'équation intégrale (A.12) avec ses deux régions mais en rejetant les bords de la région 2 à l'infini et en gardant les bords de la région 1 à une distance finie

non nulle. Cette situation représente par exemple le cas d'une particule (région 1) plongée dans un espace infini (région 2). On définit alors la fonction de Green de Dirichlet homogène du système infini par

$$\begin{cases} -\nabla^2 G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') = 4\pi\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}') \\ G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}') \to 0 \ \text{ pour } |\boldsymbol{r}| \to \infty \ \text{ où } \ \boldsymbol{r}' \text{ est fixé.} \end{cases} \tag{A.19}$$

En utilisant $G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')$, l'intégrale de surface évaluée sur la frontière de la région 2 disparaît lorsque ses bords sont rejetés à l'infini et on obtient

$$\left.\begin{array}{l} \boldsymbol{r}\in\Omega_2,\ \phi_2(\boldsymbol{r}) \\ \boldsymbol{r}\in\Omega_1,\ 0 \end{array}\right\} = \phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) - \frac{1}{4\pi}\oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}'\ \boldsymbol{n}'\cdot[G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}')\nabla'\phi_2(\boldsymbol{s}') - \phi_2(\boldsymbol{s}')\nabla' G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{s}')], \tag{A.20}$$

où

$$\phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) = \int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ \frac{G_0(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}')}{\epsilon_2}\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}). \tag{A.21}$$

Contrairement à la formulation générale (A.14) dans laquelle il n'est pas aisé de donner une interprétation physique simple des termes qui apparaissent dans l'équation intégrale, la formulation (A.20) est plus intuitive. La première intégrale de volume représente le potentiel total extérieur $\phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$ créé par la distribution de charges $\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$ enfermée dans la région 2. La première intégrale de surface donne le potentiel total créé par des sources induites sur le bord du domaine et distribuées avec la densité surfacique $-\boldsymbol{n}'\cdot\nabla\phi_2(\boldsymbol{s}')$. La seconde intégrale de surface est le potentiel total créé par un ensemble de dipôles distribués sur le bord du domaine avec la densité $\phi_2(\boldsymbol{s}')$. [4]

En appliquant enfin la même démonstration à la région 1 et en utilisant encore la fonction de Green de Dirichlet homogène du système infini, on obtient

4. L'équation (A.20) traduit en fait le **principe de Huygens** qui apparaît en optique et qui dit que quand $\boldsymbol{r}$ est dans la région 2, alors le champ total $\phi_2(\boldsymbol{r})$ est la superposition du champ incident, $\phi^{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$ et de la contribution du champ due à toutes les sources distribuées sur la frontière de la région 1. Mais quand le point d'observation est dans la région 1, alors les sources de surface génèrent un champ qui compense exactement le champ incident, donnant un champ total nul dans la région 1 ce qui est à l'origine du **théorème d'extinction**.

$$\left.\begin{array}{l} \boldsymbol{r} \in \Omega_1,\ \phi_1(\boldsymbol{r}) \\ \boldsymbol{r} \in \Omega_2,\ 0 \end{array}\right\} = \frac{1}{4\pi} \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}'\ \boldsymbol{n}' \cdot [G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{s}')\nabla'\phi_1(\boldsymbol{s}') - \phi_1(\boldsymbol{s}')\nabla' G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{s}')]. \quad \text{(A.22)}$$

L'utilisation de la fonction de Green de Dirichlet homogène du système infini G_0 est particulièrement bien adaptée pour résoudre l'équation de Poisson pour laquelle on s'attend à ce que le champ scalaire inconnu soit nul à l'infini et dont les CL (non nulles) ne sont pas connues ailleurs. Les équations intégrales (A.20) et (A.22) peuvent être utilisées comme point de départ de la formulation directe du BEM non retardé (voir la section 4.5.3).

✠ **Expression explicite de** $G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$. L'invariance par translation et par rotation de l'opérateur Laplacien et des conditions aux limites (A.19) impliquent que $G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ ne dépend en fait que de la distance entre $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{r}'$, c'est-à-dire que : $G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = G_0(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|)$. Le calcul de $G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ dans un espace à trois dimensions peut donc s'effectuer en passant d'abord dans l'espace de Fourier puis en revenant dans l'espace réel. On trouve alors le résultat bien connu en électrostatique [38]

$$G_0(|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|) = \frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}. \quad \text{(A.23)}$$

A.4 Fonction de Green et densité d'états électroniques (DOS) : un exemple académique

En physique des solides ou plus généralement en mécanique quantique, il est classique d'avoir à déterminer le nombre d'états par unité d'énergie accessibles à un système physique. Cette quantité est alors souvent appelée *densité d'états électroniques* (DOS) en physique des solides puisqu'elle concerne en général les états accessibles aux électrons d'un solide. La démonstration que nous allons utiliser pour dériver l'expression de la DOS suppose que le système considéré est non dissipatif avec des modes propres parfaitement définis dans le sens où chacun d'eux ne peut être excité qu'à une énergie bien définie (appelée *énergie propre*). Nous dérivons ici l'expression formelle de la densité d'états électroniques d'un système en terme de la fonction de Green de l'opérateur hamiltonien qui décrit ce système. Les calculs seront illustrés en considérant le cas académique d'un électron enfermé dans une

boîte mais le résultat final obtenu sera en fait très général et pourra s'appliquer à des systèmes plus complexes dont la fonction de Green est connue.

Considérons un électron de masse m enfermé dans une boîte de volume Ω et soumis à un potentiel $V(\boldsymbol{r})$. Le Hamiltonien quantique de cet électron que l'on supposera hermitique s'écrit (en unité S.I)

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_{\boldsymbol{r}} + V(\boldsymbol{r}). \tag{A.24}$$

Une fonction propre $\psi_i(\boldsymbol{r})$ (ou fonction d'onde) de $\mathcal{H}$ correspondant à la valeur propre réelle E_i (énergie [5]) de l'électron est solution de l'équation de Schrödinger

$$\mathcal{H}\psi_i(\boldsymbol{r}) = E_i\psi_i(\boldsymbol{r}) \;\Leftrightarrow\; [\mathcal{H} - E_i\mathcal{I}]\,\psi_i(\boldsymbol{r}) = 0, \tag{A.25}$$

avec des conditions aux limites de Dirichlet homogènes sur les bords de Ω, c'est-à-dire que $\psi_i(\boldsymbol{r}) = 0\ \forall \boldsymbol{r} \in \partial\Omega$, ce qui correspond à un électron enfermé dans la boîte. Nous supposons de plus que les fonctions propres de $\mathcal{H}$ sont normées, c'est-à-dire que la probabilité de trouver l'électron partout dans la boîte est 1 :

$$\int_\Omega d\boldsymbol{r}\ |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 = 1. \tag{A.26}$$

La décomposition modale [6] de la fonction de Green associée à l'opérateur $\mathcal{H} + \lambda\mathcal{I}$ où $\lambda \in \mathbb{C}$ avec $\Im(\lambda) \neq 0$ s'écrit [38] [7]

$$G_\lambda(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \sum_i \frac{\psi_i(\boldsymbol{r})\psi_i^*(\boldsymbol{r}')}{\lambda + E_i}. \tag{A.27}$$

L'expression (A.27) montre que $\lambda = -E_i$ est un pôle simple de G_λ. Par ailleurs, le résidu de G_λ en ce pôle, c'est-à-dire $\lim_{\lambda \to -E_i}(\lambda + E_i)G_\lambda(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')$ est simplement le produit $\psi_i(\boldsymbol{r})\psi_i^*(\boldsymbol{r}')$. La connaissance de G_λ dans le plan complexe donne donc accès au spectre de $\mathcal{H}$ par identification des pôles simples sur l'axe réel et des résidus correspondants.

Densité d'états électroniques. On définit la densité d'états électroniques (density

5. Le fait que E_i soit réelle est due en fait à l'hermiticité de l'opérateur hamiltonien.
6. On parle aussi de "représentation spectrale".
7. L'opérateur inverse $(\mathcal{H} + \lambda\mathcal{I})^{-1}$ est appelé dans la littérature sur les fonctions de Green *résolvante de* $\mathcal{H}$ [120].

of states, DOS) $\rho(E)$ par

$$\rho(E) = Tr\left[\delta\left(\mathcal{H} - E\mathcal{I}\right)\right] = \sum_i \delta(E - E_i), \tag{A.28}$$

où Tr désigne la trace. L'expression (A.28) donne le nombre d'états accessibles à l'électron par unité d'énergie.

Posons $\lambda = -E + i\epsilon$ avec $\epsilon > 0$, et définissons la quantité

$$G_E^+(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}) = \lim_{\epsilon \to 0^+} G_{-E+i\epsilon}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}). \tag{A.29}$$

En utilisant l'identité,

$$\lim_{\epsilon \to 0^+} \frac{1}{E_i - E + i\epsilon} = PP\left(\frac{1}{E_i - E}\right) - i\pi\delta(E - E_i), \tag{A.30}$$

où PP désigne la partie principale, on trouve

$$G_E^+(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}) = PP\left(\sum_i \frac{|\psi_i(\boldsymbol{r})|^2}{E_i - E}\right) - i\pi \sum_i |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \delta(E - E_i). \tag{A.31}$$

En prenant la partie imaginaire membre à membre de cette expression puis en intégrant sur le volume Ω de la boîte dans laquelle est enfermé l'électron, nous trouvons l'expression formelle donnant la densité d'états électroniques de l'électron en fonction de G_E^+ :

$$\rho(E) = -\frac{1}{\pi} \int_\Omega d\boldsymbol{r}\ \Im\left[G_E^+(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r})\right]. \tag{A.32}$$

Cette expression donne de façon formelle le lien qui existe entre la fonction de Green de l'opérateur hamiltonien et la densité d'états de l'électron enfermé dans la boîte. Plus généralement, ce type de relation reste vraie pour des systèmes plus complexes (autres conditions aux limites, présence de dissipation...) comme par exemple des nanostructures photoniques ou plasmoniques. Une démonstration rigoureuse de cette relation, en utilisant le théorème fluctuation-dissipation, pour des modes propres électromagnétiques peut être trouvée dans [58].

Annexe B

Simulations numériques dans le régime retardé

En plus des simulations numériques BEM que j'ai réalisées dans l'approximation non retardée dans le contexte de nos expériences EELS, notre collaborateur V. Myroshnychenko (CSIC, Madrid) a réalisé d'autres simulations BEM dans le régime retardé. Le système d'équations intégrales à implémenter a été dérivé dans la section 4.7 et s'écrit formellement

$$\begin{cases} G_1\sigma_1 - G_2\sigma_2 = \phi_2^{\text{ext}} - \phi_1^{\text{ext}} & \text{(B.1a)} \\ G_1\boldsymbol{h}_1 - G_2\boldsymbol{h}_2 = \boldsymbol{A}_2^{\text{ext}} - \boldsymbol{A}_1^{\text{ext}} & \text{(B.1b)} \\ H_1\boldsymbol{h}_1 - H_2\boldsymbol{h}_2 - ik\boldsymbol{n}\left(G_1\epsilon_1\sigma_1 - G_2\epsilon_2\sigma_2\right) = \boldsymbol{\alpha} & \text{(B.1c)} \\ H_1\epsilon_1\sigma_1 - H_2\epsilon_2\sigma_2 - ik\boldsymbol{n}\cdot\left(G_1\epsilon_1\boldsymbol{h}_1 - G_2\epsilon_2\boldsymbol{h}_2\right) = D^{\text{ext}}, & \text{(B.1d)} \end{cases}$$

avec $k = \omega/c$ et où nous avons utilisé la notation matricielle $G_1\sigma_1$ pour désigner l'intégrale $\int d\boldsymbol{s}'\ \ G_1(|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|)\sigma_1(\boldsymbol{s}')$. On a de plus

$$\phi_j^{\text{ext}}(\boldsymbol{s}) = \frac{1}{\epsilon_j(\omega)}\int d\boldsymbol{r}'\ G_j(|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}'|)\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega), \tag{B.2}$$

$$\boldsymbol{A}_j^{\text{ext}}(\boldsymbol{s}) = \frac{1}{c}\int d\boldsymbol{r}'\ G_j(|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{r}'|)\boldsymbol{J}^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega), \tag{B.3}$$

$$\boldsymbol{\alpha} = (\boldsymbol{n}\cdot\nabla)\left(\boldsymbol{A}_2^{\text{ext}} - \boldsymbol{A}_1^{\text{ext}}\right) + ik\boldsymbol{n}\left(\epsilon_1\phi_1^{\text{ext}} - \epsilon_2\phi_2^{\text{ext}}\right) \tag{B.4}$$

et

$$D^{\text{ext}} = \boldsymbol{n}\cdot\left[\epsilon_1\left(ik\boldsymbol{A}_1^{\text{ext}} - \nabla\phi_1^{\text{ext}}\right) - \epsilon_2\left(ik\boldsymbol{A}_2^{\text{ext}} - \nabla\phi_2^{\text{ext}}\right)\right]. \tag{B.5}$$

H_j est la dérivée normale au sens des distributions de la fonction de Green G_j :

$$H_j(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = \boldsymbol{n}\cdot\nabla G_j\left(|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|\right) \pm\ 2\pi\delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'), \tag{B.6}$$

où l'on choisira le signe + pour $j=1$ et le signe − pour $j=2$ et

$$\boldsymbol{n}\cdot\nabla G_j\left(|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|\right) = \frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^3}\left(ik_j|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|-1\right)e^{ik_j|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|},\ \ \boldsymbol{s}\neq\boldsymbol{s}', \tag{B.7}$$

où $k_j = \epsilon_j\omega/c$. Différentes méthodes numériques peuvent être utilisées pour résoudre le système d'équations intégrales précédent [1]. Par exemple, il est possible d'exprimer $(\boldsymbol{h}_j,\sigma_j)$ en terme de fonctions analytiques si la géométrie du problème présente des symétries simples (fonctions de Bessel pour une symétrie axiale, harmoniques sphériques pour une symétrie sphérique...)[31]. La méthode utilisée par V. Myroshnychenko permet de résoudre ce système d'équations pour n'importe quelle géométrie. L'idée est de discrétiser les équations intégrales afin de trouver la solution de ce système en un nombre finis N de points distribués à la surface de la particule étudiée ($\boldsymbol{s}\rightarrow\boldsymbol{s}_a,\ a=1,\ldots,N$). En chacun de ces points, on associe un petit élément de surface δS_a de forme triangulaire [2]. Ces éléments sont choisis suffisamment petits pour considérer qu'à la fois les champs externes et les inconnues ($\boldsymbol{h}_j$,σ_j) sont constants sur ces éléments [3]. Avec cette discrétisation, les opérateurs intégraux du système à résoudre deviennent des matrices $N\times N$. Les inconnues sont quant à elles remplacées par des vecteurs complexes de dimension N, contenant les valeurs de ($\boldsymbol{h}_j$,σ_j) en chacun des points N. Plus explicitement les composantes de la matrice G_j et du vecteur σ_j sont

$$G_{j,ab} = \int_{\delta S_b} d\boldsymbol{s}'\ G_j(|\boldsymbol{s}_a-\boldsymbol{s}'|) \tag{B.8}$$

et

1. En tenant compte de la nature vectorielle des différentes quantités mises en jeu, ce système constitue un système linéaire de huit équations intégrales de surface à huit inconnues h_{1x}, h_{1y}, h_{1z}, h_{2x}, h_{2y}, h_{2z}, σ_1 et σ_2.

2. Cette forme particulière a été choisie par notre collaborateur (et par nous) car elle permet de mieux mailler la surface de la particule étudiée (un SRR dans notre cas).

3. Cette méthode est identique à celle que nous avons utilisée pour illustrer le BEM dans le cas d'un problème bidimensionnel et correspond à une méthode par collocation avec des fonctions d'interpolation constantes sur chacun des éléments de la discrétisation (un exemple de cette méthode est donné dans la section 4.5.2).

$$\sigma_{j,a} = \sigma_j(\boldsymbol{s}_a), \tag{B.9}$$

où les indices a et b font référence aux éléments de la discrétisation. De la même façon $\delta(\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}')$ devient δ_{ab}, et $\boldsymbol{n}$ et ϵ_j deviennent des matrices diagonales avec les éléments $\boldsymbol{n}_a\delta_{ab}$ et $\epsilon_j\delta_{ab}$. Après quelques manipulations algébriques en utilisant la formule de Cramer, l'inversion du système discrétisé donne [31]

$$\sigma_j = G_j^{-1}\Sigma^{-1}\left\{D^{\text{ext}} - \epsilon_{j'}\Sigma_{j'}\phi^{\text{ext}} + ik\boldsymbol{n}\cdot\Delta^{-1}\left[(\epsilon_1-\epsilon_2)(\boldsymbol{\alpha} + ik\boldsymbol{n}\epsilon_{j'}\phi^{\text{ext}}) + (\epsilon_2\Sigma_1 - \epsilon_1\Sigma_2)\,\boldsymbol{A}^{\text{ext}}\right]\right\} \tag{B.10}$$

et

$$\boldsymbol{h}_j = G_j^{-1}\Delta^{-1}\left[\boldsymbol{\alpha} - \Sigma_{j'}\boldsymbol{A}^{\text{ext}} + ik\boldsymbol{n}\left(G_1\epsilon_1\sigma_1 - G_2\epsilon_2\sigma_2\right)\right], \tag{B.11}$$

avec

$$\phi^{\text{ext}} = \phi_2^{\text{ext}} - \phi_1^{\text{ext}} \text{ et } \boldsymbol{A}^{\text{ext}} = \boldsymbol{A}_2^{\text{ext}} - \boldsymbol{A}_1^{\text{ext}}, \tag{B.12}$$

$$\Sigma_j = H_j G_j^{-1}, \tag{B.13}$$

$$\Delta = \Sigma_1 - \Sigma_2 \tag{B.14}$$

et

$$\Sigma = \epsilon_1\Sigma_1 - \epsilon_2\Sigma_2 + k^2(\epsilon_1-\epsilon_2)^2\ \boldsymbol{n}\cdot\Delta^{-1}\cdot\boldsymbol{n}, \tag{B.15}$$

où les composantes de la matrice $\boldsymbol{n}\cdot\Delta^{-1}\cdot\boldsymbol{n}$ sont $(\boldsymbol{n}_a\cdot\boldsymbol{n}_b)\left[\Delta^{-1}\right]_{ab}$. Nous avons de plus utilisé dans (B.10) la notation "inversée" $j' = 2, 1$ quand $j = 1, 2$.

Les oscillations libres du système qui correspondent aux excitations de surface propres de la particule sont finalement obtenues en annulant le déterminant de Σ : $det\,(\Sigma) = 0$. [4]

4. Dans le cas d'une interface planaire séparant deux milieux semi-infinis de permittivité diélectrique locale ϵ_1 et ϵ_2, on trouve facilement que, dans l'espace des moments $\boldsymbol{q}$ dans les deux directions de translation de l'interface : $G_j = 2\pi/\sqrt{q^2 - k_j^2}$, $H_1 = 2\pi$, et $H_2 = -2\pi$. En substituant

Remarque sur le temps de calcul. Les équations (B.10), (B.11) et (B.15) peuvent être évaluées avec seulement quatre inversions de matrices et deux multiplications de matrices ce qui demande un temps de calcul proportionnel à $6N^3$,[5] alors que l'inversion directe du système discrétisé composé de $8N$ équations linéaires et $8N$ inconnues complexes aurait demandé un temps de calcul bien plus grand proportionnel à $(8N)^3$. L'approche proposée ici permet donc de réduire le temps de calcul d'un facteur 100 par rapport à une inversion directe [31].

EELS. La probabilité de perte d'énergie des électrons (EELS) peut être déduite de la connaissance des densités de charges et de courants calculées à la surface de la particule. Son expression en fonction du champ électrique dans le régime retardé a été dérivée dans la section 3.3 et on avait trouvé que

$$\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = \frac{1}{\pi\omega}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\ \Re\left\{e^{-i\omega t}\ \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}^{\text{ind}}\left[\boldsymbol{r}_e(t),\omega\right]\right\}, \tag{B.16}$$

où $\boldsymbol{E}^{\text{ind}}\left[\boldsymbol{r}_e(t),\omega\right]$ est le champ électrique induit sur l'électron tout le long de sa trajectoire, dans l'espace des fréquences angulaires. En substituant les expressions du potentiel scalaire (4.106) et du potentiel vecteur (4.107) dans (4.99) pour obtenir le champ électrique en fonction des densités de charges et de courants induits à la surface de la particule puis en substituant l'expression obtenue dans (B.16), on obtient[6]

$$\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = \Gamma^{\text{bulk}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) + \Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,\omega), \tag{B.17}$$

où

ces relations dans (B.15) et en annulant le déterminant de la matrice, on obtient la relation de dispersion $q = \frac{\omega}{c}\left[\epsilon_1\epsilon_2/(\epsilon_1+\epsilon_2)\right]^{1/2}$ qui se réduit dans l'approximation non retardée à la relation non dispersive $\epsilon_1+\epsilon_2=0$ [31].

5. On a négligé dans cette estimation les additions de matrices, la multiplication d'une matrice par une matrice diagonale et la multiplication d'un vecteur par une matrice qui demanderaient un temps de calcul proportionnel à $N^2 \ll N^3$.

6. Nous avons utilisé ici le champ électrique total à la place du champ électrique induit qui apparaît explicitement dans (B.16) mais cela ne change en rien le résultat final. En effet, la contribution qu'il faudrait retirer au champ électrique total pour obtenir la partie induite est le champ électrique émis par l'électron s'il voyageait dans le vide et cette contribution donne une contribution nulle à Γ^{eels} (voir la section 3.4) et peut donc être ajoutée dans (B.16) sans changer le résultat final.

$$\Gamma^{\text{bulk}}(\boldsymbol{R}_0,\omega)=\sum_{j=1}^{2}\frac{L_j}{\pi v^2}\Im\left\{\left(\frac{v^2}{c^2}-\frac{1}{\epsilon_j}\right)\ln\left[\frac{q_c^2-k_j^2}{(\omega/v)^2-k_j^2}\right]\right\} \tag{B.18}$$

avec L_j est la longueur traversée par l'électron dans le milieu j et q_c est le moment maximal transféré par l'électron incident au milieu et qui dépend en fait de l'ouverture du microscope limitant l'angle de diffusion des électrons. Ce terme est associé aux excitations collectives des électrons à l'intérieur des milieux traversés par les électrons incidents et ne donne aucun renseignement sur la nature de l'interface entre la particule et son environnement. Chacune des contributions à ce terme (pour $j=1$ ou $j=2$) est d'ailleurs identique à celle que nous avions trouvé lorsque nous avons déterminé la probabilité de perte d'énergie d'un électron voyageant dans un milieu homogène et infini [voir Eq. (3.30)] [7]. Le second terme provient des charges et des courants induits à la surface de la particule et s'écrit (en posant $z=vt$)

$\Gamma^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,\omega)=$

$$\frac{1}{\pi v\omega}\sum_{j=1}^{2}\int_{z_j}dz\ \Re\left\{e^{-i\frac{\omega}{v}z}\int_{S_j}d\boldsymbol{s}\ \boldsymbol{v}\cdot[ikG_j(|\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{s}|)\boldsymbol{h}_j(\boldsymbol{s})-\nabla G_j(|\boldsymbol{r}_e-\boldsymbol{s}|)\sigma_j(\boldsymbol{s})]\right\}, \tag{B.19}$$

où les intégrales de surface sont évaluées séparément dans les deux milieux traversés par l'électron et où $\int_{z_j}dz\ \bullet$ est une intégrale dont le domaine d'intégration est limité par la portion en z traversée par l'électron dans le milieu j et

$$G_j(|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|)=\frac{e^{ik_j|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}, \tag{B.20}$$

où $k_j=\epsilon_j\omega/c$.

Contrairement à mes simulations numériques dans lesquelles j'ai calculé les densités de charges propres à la surface de la particule (SRR) en résolvant l'équation intégrale (10.4), nos collaborateurs ont calculé plutôt la densité de charges réellement créée par le passage d'un électron à partir de (B.10). Les densités de charges ont ainsi été calculées aux énergies correspondantes à des maxima dans les spectres

7. L'intégration sur la longueur totale traversée par l'électron dans les différents milieux est cependant possible ici puisque cette longueur n'est plus infinie comme c'était le cas dans l'équation (3.30) où nous étions obligés de considérer $d\Gamma^{\text{bulk}}/dz$.

EELS simulés et qui sont associés aux différentes excitations de surface de la particule. Plus précisément, cette quantité étant complexe, le module : $|\sigma|$ et la phase : $\Im(\sigma)/\Re(\sigma)$ de la densité de charges ont été calculés (voir le chapitre 11).

Notons que toutes les équations précédentes ont pu être généralisées à un nombre arbitraire de milieux par J. G de Abajo *et al* [31]. Notons enfin que l'approximation non retardée, c'est-à-dire dans la limite où $k = \omega/c \to 0$ (ou $c \to \infty$), toutes ces équations permettent de retrouver (10.4).

Annexe C

Formules analytiques de la fonction de Green scalaire et de l'EELS en présence d'une particule de haute symétrie

C.1 Fonction de Green non retardée en présence d'une interface planaire infinie

Nous dérivons ici l'expression de la fonction de Green scalaire pour le potentiel $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)$ puis celle de la probabilité de perte d'énergie d'un électron rapide $\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0, \omega)$ en présence d'une interface planaire séparant deux milieux semi-infinis, ce qui nous permettra de mettre en évidence et de discuter les différentes contributions qui apparaissent dans Γ^{eels}. Comme nous le verrons plus loin, toutes ces contributions apparaîtront aussi lorsque l'interface planaire est remplacée par une interface plus complexe (interface sphérique, cylindrique...) et la discussion sera donc en fait très générale. La démonstration que nous proposons ici est celle qui est le plus souvent utilisée dans la littérature pour dériver les fonctions de Green en présence d'une particule de haute symétrie [38]. L'idée est de développer la fonction de Green dans chacune des régions mises en jeu dans une base de fonctions adaptées à la symétrie de la particule (ondes planes en présence d'une interface planaire infinie, harmoniques sphériques pour une particule à symétrie sphérique, fonctions de Bessel pour une particule à symétrie cylindrique...) puis d'utiliser ensuite les conditions de continuité de la fonction de Green et de sa dérivée normale à la traversée de la particule afin d'obtenir les différents coefficients du développement. Afin de ne pas alourdir les expressions obtenues, nous ne préciserons pas toujours la dépendance en

ω des permittivités diélectriques des matériaux considérés.

Considérons une particule de forme quelconque constituée d'un matériau homogène (milieu 1) et plongée dans un milieu également homogène et infini (milieu 2). Dans chacune des régions précédentes, la fonction de Green scalaire pour le potentiel est solution de l'équation

$$\nabla^2 G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = -\frac{4\pi}{\epsilon(\boldsymbol{r}', \omega)} \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'), \tag{C.1}$$

où

$$\epsilon(\boldsymbol{r}, \omega) = \begin{cases} \epsilon_1(\omega) \text{ dans le milieu 1} \\ \epsilon_2(\omega) \text{ dans le milieu 2.} \end{cases} \tag{C.2}$$

Dans le cas d'une interface planaire contenue dans le plan xOy séparant deux milieux semi-infinis caractérisés par les permittivités diélectriques locales $\epsilon_1(\omega)$ (en $z < 0$) et $\epsilon_2(\omega)$ (en $z > 0$) (voir Fig. C.1), il y a invariance par translation selon x et y, ce qui permet de prendre la transformée de Fourier de $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)$ selon ces deux directions

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \begin{cases} \dfrac{1}{\epsilon_2 |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int \frac{d\boldsymbol{q}}{q} \, A \, e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')} e^{-q(z+z')} & \text{si } z, z' > 0, \\ \dfrac{1}{\epsilon_1 |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int \frac{d\boldsymbol{q}}{q} \, B \, e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')} e^{q(z+z')} & \text{si } z, z' < 0, \\ \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int \frac{d\boldsymbol{q}}{q} \, C \, e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')} e^{-q|z-z'|} & \text{autrement,} \end{cases} \tag{C.3}$$

avec

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} = \frac{1}{2\pi} \int \frac{d\boldsymbol{q}}{q} e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')} e^{-q|z-z'|}, \tag{C.4}$$

où on a posé $\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{R}, z)$ et où $\boldsymbol{q}$ est un vecteur d'onde 2D défini à l'interface xOy. Les coefficients A, B et C de ce développement sont obtenus en imposant les conditions de continuité de G et de sa dérivée normale à la traversée de l'interface en $z = 0$

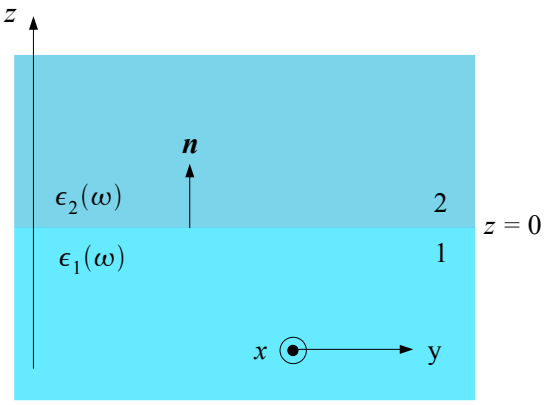


FIGURE C.1 – *Interface planaire séparant deux milieux semi-infinis caractérisés par les permittivités diélectriques locales $\epsilon_1(\omega)$ ($z < 0$) et $\epsilon_2(\omega)$ ($z > 0$). $\boldsymbol{n}$ est un vecteur unitaire normal à l'interface et dirigé du milieu 1 vers le milieu 2.*

$$\begin{cases} [G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{z=0^+} &= [G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{z=0^-} & \text{(C.5a)} \\ \epsilon_2(\omega)\,[\boldsymbol{n}\cdot\nabla G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{z=0^+} &= \epsilon_1(\omega)\,[\boldsymbol{n}\cdot\nabla G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{z=0^-}\,, & \text{(C.5b)} \end{cases}$$

où $\boldsymbol{n}$ est un vecteur unitaire normal à l'interface et dirigé du milieu 1 vers le milieu 2. En considérant d'abord le cas où $z' < 0$, les conditions précédentes impliquent

$$\begin{cases} C &= \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)} + B & \text{(C.6a)} \\ -\epsilon_2(\omega)\,C &= -1 + B\,\epsilon_1(\omega), & \text{(C.6b)} \end{cases}$$

d'où l'on déduit que

$$\begin{cases} B &= \dfrac{\epsilon_1(\omega)-\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega)\,[\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)]} & \text{(C.7a)} \\ C &= \dfrac{2}{\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)}. & \text{(C.7b)} \end{cases}$$

En considérant maintenant le cas où $z' > 0$ et en utilisant par exemple la condition (C.5a), on obtient la relation

$$\frac{1}{\epsilon_2(\omega)} + A = C \qquad \text{(C.8)}$$

puis en utilisant (C.7b)

$$A = -\frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_2(\omega)\left[\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)\right]} \tag{C.9}$$

et finalement [46, 52]

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \int \frac{d\boldsymbol{q}}{(2\pi)^2} e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')} \tilde{G}(q, z, z', \omega), \tag{C.10}$$

où

$$\tilde{G}(q, z, z', \omega) = \frac{2\pi}{q} \begin{cases} \overbrace{\frac{1}{\epsilon_2(\omega)} e^{-q|z-z'|}}^{\tilde{G}^{\text{bulk}}} - \overbrace{\frac{1}{\epsilon_2(\omega)} \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)} e^{-q(z+z')}}^{\tilde{G}^{\text{bound}}} & \text{si } z, z' > 0 \\ \frac{1}{\epsilon_1(\omega)} e^{-q|z-z'|} + \frac{1}{\epsilon_1(\omega)} \frac{\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)} e^{q(z+z')} & \text{si } z, z' < 0 \\ \frac{2}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)} e^{-q|z-z'|} & \text{autrement.} \end{cases} \tag{C.11}$$

Cette expression montre que la fonction de Green scalaire totale est la somme de deux contributions. La première contribution, notée G^{bulk}, est associée à la fonction de Green écrantée dans le milieu comme s'il était infini. Cette contribution est elle-même la somme d'une contribution "directe" G_0 qui correspond à la fonction de Green évaluée dans le vide et d'une contribution "induite" $G^{\text{bulk, ind}}$ qui correspond à la partie induite de la fonction de Green due à la polarisation volumique du milieu. La seconde contribution, notée G^{bound}, est la fonction de Green induite associée à la présence de l'interface seulement. La fonction de Green induite totale est donc la somme de $G^{\text{bulk,ind}}$ et de G^{bound} ($G^{\text{ind}} = G^{\text{bulk,ind}} + G^{\text{bound}}$) et peut s'obtenir facilement à partir de la fonction de Green totale G à laquelle on a soustrait la contribution directe G_0 [1].

1. La fonction de Green évaluée dans le vide est simplement $G_0(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = \frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|}$.

C.2 EELS en présence d'une interface planaire infinie

La probabilité de perte d'énergie d'un électron rapide en présence d'une particule de forme quelconque est donnée, dans l'approximation non retardée, à partir de la fonction de Green scalaire associée au potentiel électrostatique [56]

$$\Gamma^{\text{eels}}(\boldsymbol{R}_0,\omega) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{r}' \int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{r}\ \Im\left[\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega)^* G^{\text{ind}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}',\omega)\right], \quad \text{(C.12)}$$

où $G^{\text{ind}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)$ est la partie induite de la fonction de Green associée au potentiel électrostatique.

Trajectoire non pénétrante dans l'approximation non retardée. Considérons un électron qui se propage à vitesse constante $\boldsymbol{v}$ en ligne droite suivant un axe Ox et en présence d'une interface planaire qui sépare deux milieux semi-infinis. Dans le cas d'une trajectoire non pénétrante, c'est-à-dire dans le cas où l'électron se propage dans une direction parallèle à l'interface à une distance $z = b$ de celle-ci dans le milieu 2, on aura toujours $z > 0$ (voir Fig. C.2). L'expression de Γ^{eels} est alors obtenue en substituant (C.10) pour $z, z' > 0$ dans (C.12). En ne considérant que la contribution due à la présence de l'interface et en notant Γ^{bound} la probabilité de perte d'énergie correspondante [2], on trouve après quelques calculs [3] [52]

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dx} = \frac{2}{\pi v^2}\Im\left\{\frac{\epsilon_1(\omega)-\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_2(\omega)\left[\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)\right]}\right\} K_0\left(\frac{2\omega b}{v}\right), \quad \text{(C.13)}$$

où K_0 est la fonction de Bessel de seconde espèce et d'ordre 0. L'expression (C.13) peut encore s'écrire sous la forme

2. Plus précisément, la probabilité de perte d'énergie totale est $\Gamma^{\text{eels}} = \Gamma^{\text{bulk}} + \Gamma^{\text{bound}}$ où Γ^{bulk} donne la probabilité de perdre l'énergie ω en excitant le plasmon de volume du milieu traversé par l'électron, tandis que Γ^{bound} donne la probabilité de perdre l'énergie ω en excitant seulement les plasmons de surface à l'interface entre les deux milieux. Afin de ne pas alourdir les calculs, nous ne considèrerons que Γ^{bound}.

3. Il est en fait nécessaire ici de considérer plutôt la probabilité de perte d'énergie par unité de longueur afin d'éviter la divergence qui apparaît dans Γ^{bound} et qui provient du fait que nous avons considéré une interface idéalement infinie suivant x et y.

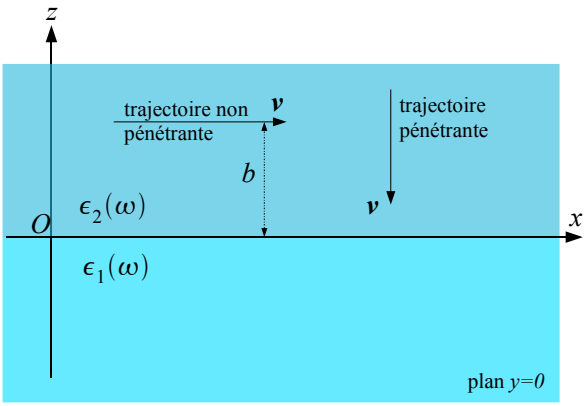


FIGURE C.2 – *Interface planaire séparant deux milieux semi-infinis de permittivité diélectrique* $\epsilon_1(\omega)$ $(z<0)$ *et* $\epsilon_2(\omega)$ $(z>0)$. *La trajectoire de l'électron est soit pénétrante soit non pénétrante. Dans le cas d'une trajectoire non pénétrante, on suppose que l'électron est situé dans le milieu 2 à une distance b du milieu 1 et qu'il se propage suivant l'axe Ox.*

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dx} = \frac{2}{\pi v^2}\left\{\underbrace{\Im\left[-\frac{2}{\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)}\right]K_0\left(\frac{2\omega b}{v}\right)}_{\text{plasmon de surface}}\underbrace{-\Im\left[-\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right]K_0\left(\frac{2\omega b}{v}\right)}_{\text{begrenzung}}\right\}. \tag{C.14}$$

Le premier terme, qui devient important pour une énergie correspondant au maximum de $\Im\left[-\frac{2}{\epsilon_1+\epsilon_2}\right]$, donne la probabilité de perdre l'énergie ω en excitant les plasmons de surface à l'interface entre les deux milieux [4] tandis que le second terme, qui devient important pour une énergie correspondant au maximum de $\Im\left[-\frac{1}{\epsilon_2}\right]$ (et donc à une énergie différente de la précédente), apporte une contribution négative. L'énergie qui rend maximale cette contribution est la même que celle qui rend maximale la probabilité Γ^{bulk} d'exciter le plasmon de volume du milieu traversé par l'électron. Cette contribution négative réduit donc la probabilité de perte d'énergie associée à l'excitation du plasmon de volume du milieu traversé par l'électron. Cet effet est appelé *effet begrenzung*.

Trajectoire non pénétrante dans le régime retardé. Dans un microscope électronique en transmission à balayage (STEM) utilisé pour faire une expérience

4. Plus précisément, il s'agit en fait d'une probabilité de perdre l'énergie ω par unité d'énergie mais par abus de langage nous parlerons de "probabilité" de perdre l'énergie ω.

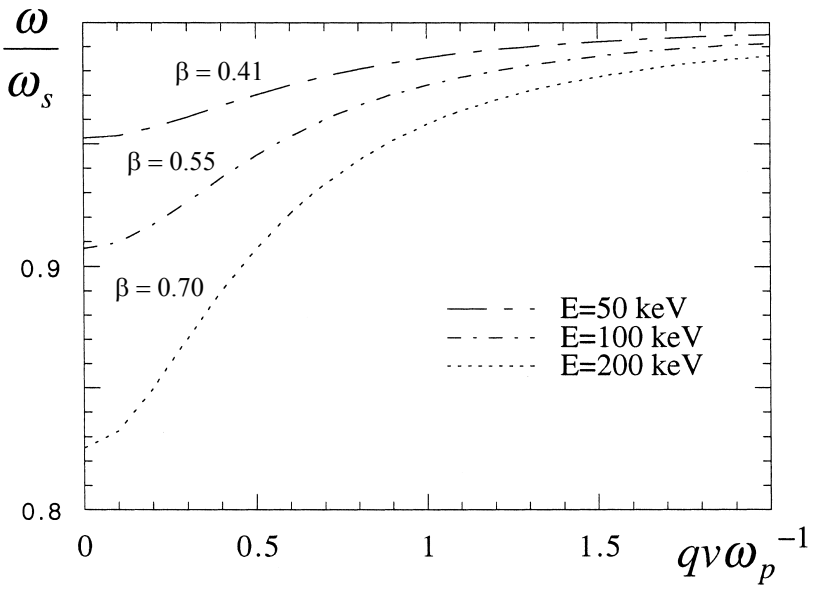


FIGURE C.3 – *Courbes de dispersion des modes de surface d'un plan infini dans le régime retardé pour différentes énergies E des électrons incidents (ou différentes valeurs de $\beta = v/c$) en fonction du paramètre sans dimension qv/ω_p.*

EELS, le faisceau d'électrons incidents a une énergie typique de 100 keV et donc $\beta = v/c \approx 0.5$, si bien que les effets de retard de l'interaction coulombienne dans le milieu traversé par l'électron peuvent être importants. Nous donnons ici l'expression de la probabilité de perte d'énergie par unité de longueur d'un électron rapide qui se déplace dans le vide à une distance b d'un milieu semi-infini de permittivité diélectrique locale $\epsilon(\omega)$ et en tenant compte de ces effets de retard. L'interaction entre l'électron incident et le milieu est alors décrite par l'ensemble des équations de Maxwell faisant intervenir à la fois le champ électrique et le champ magnétique et qui peuvent, pour ce problème, être résolues en utilisant le formalisme de Hertz [5] [38]. On trouve [37]

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dx} = \frac{2}{\pi v^2}\int_0^{+\infty} dq_y \frac{e^{-2\mu_0 b}}{\mu_0}\Im\left\{\lambda_c(\omega,q)\right\}, \tag{C.15}$$

où $q^2 = q_y^2 + \dfrac{\omega^2}{v^2}$,

$$\lambda_c(\omega,q) = \frac{1}{\mu+\mu_0}\left\{\frac{2\mu_0^2\left[\epsilon(\omega)-1\right]}{\epsilon(\omega)\mu_0+\mu} - (1-\beta^2)(\mu_0-\mu)\right\}, \tag{C.16}$$

5. Ce formalisme "très puissant" est malheureusement très peu connu...

avec $\beta = v/c$ et

$$\mu = \sqrt{q_y^2 + \frac{\omega^2}{v^2}\left[1 - \epsilon(\omega)\beta^2\right]} \quad \text{et} \quad \mu_0 = \sqrt{q_y^2 + \frac{\omega^2}{v^2}(1-\beta^2)}. \tag{C.17}$$

La relation de dispersion retardée des modes de surface du plan infini est obtenue, d'après (C.16), en résolvant l'équation $\epsilon(\omega)\mu_0 - \mu = 0$. En considérant un milieu métallique décrit par un modèle de Drude non dissipatif : $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$, on obtient facilement

$$(2-\beta^2)\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^4 + \left\{2\left(\frac{qv}{\omega_p}\right)^2 - 1 + \beta^2\right\}\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2 - \left(\frac{qv}{\omega_p}\right)^2 = 0, \tag{C.18}$$

ce qui montre que la vitesse de l'électron introduit une dispersion dans l'énergie du plasmon de surface. La courbe de dispersion obtenue à partir de (C.18) est montrée en figure C.3 pour différentes valeurs de β. Les valeurs limites de cette relation de dispersion sont données par

$$\omega^2 \sim \begin{cases} \dfrac{\omega_p^2}{2}\dfrac{1-\beta^2}{1-\frac{1}{2}\beta^2}, & q_y \ll \dfrac{\omega_p}{v} \\ \dfrac{\omega_p}{2}, & q_y \gg \dfrac{\omega_p}{v}. \end{cases} \tag{C.19}$$

Pour des petits paramètres d'impact b, la principale contribution vient des grandes valeurs de q, si bien que le pic principal qui serait observé dans le spectre EELS apparaîtrait autour de $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$. D'autres contributions correspondantes aux petites valeurs de q apparaîtraient aussi mais avec une amplitude plus petite. Les effets de retard de l'interaction coulombienne ont aussi pour conséquence de diminuer l'amplitude du pic principal situé à ω_s. A grand paramètre d'impact, en revanche, la principale contribution au spectre EELS vient des petites valeurs de q. Dans le cas où ces effets de retard sont négligés, la relation de dispersion se réduit simplement, d'après (C.14), à $\epsilon(\omega) + 1 = 0$, c'est-à-dire à $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$ correspondant à une excitation de surface non dispersive. Notons enfin que tous ces effets relativistes ne proviennent que des effets de retard de l'interaction entre l'électron et l'interface et pas d'une éventuelle émission Čerenkov qui n'est d'ailleurs pas possible dans le cas d'un milieu métallique [121].

C.3 Fonction de Green non retardée en présence d'une particule sphérique

Considérons une particule sphérique de rayon R constituée d'un milieu homogène décrit par une permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongée dans un milieu également homogène, infini et de permittivité $\epsilon_2(\omega)$ (voir Fig. C.4).

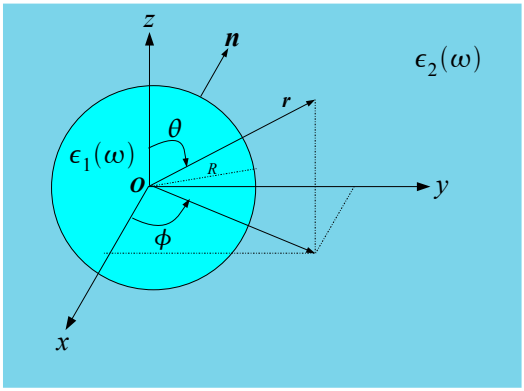


FIGURE C.4 – *Particule sphérique de rayon R constituée d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongée dans un milieu également homogène et infini de permittivité $\epsilon_2(\omega)$. Les variables (r, θ, ϕ) sont utilisées pour repérer un point $\boldsymbol{r}$ de l'espace en coordonnées sphériques et $\boldsymbol{n}$ est un vecteur unitaire normal à la surface de la sphère et orienté du milieu 1 vers le milieu 2.*

Pour obtenir l'expression de la fonction de Green $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega)$ associée au potentiel électrostatique en présence de la particule sphérique, on développe G dans la base des harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$ dans les régions $r < R$ et $r > R$

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \begin{cases} \dfrac{1}{\epsilon_2 |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \displaystyle\sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} A_{lm} \frac{1}{(r\ r')^{l+1}} Y_{lm}(\theta, \phi) Y^*_{lm}(\theta', \phi') & \text{si } r, r' > R \\ \dfrac{1}{\epsilon_1 |\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} + \displaystyle\sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} B_{lm} (r\ r')^l Y_{lm}(\theta, \phi) Y^*_{lm}(\theta', \phi') & \text{si } r, r' < R \\ \displaystyle\sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} C_{lm} \frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_{lm}(\theta, \phi) Y^*_{lm}(\theta', \phi') & \text{autrement,} \end{cases} \tag{C.20}$$

où

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}=\sum_{l,m}\frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}}Y_{lm}(\theta,\phi)Y_{lm}^*(\theta',\phi'), \tag{C.21}$$

et où on a utilisé les notations $r_< = \min(r,r')$, $r_> = \max(r,r')$.

Les coefficients A_{lm}, B_{lm} et C_{lm} de ce développement sont obtenus en imposant les conditions de continuité de G et de sa dérivée normale à la traversée de la sphère en $r = R$[6]

$$\begin{cases} [G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{r=R^+} &= [G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{r=R^-} & \text{(C.22a)}\\ \epsilon_2(\omega)\left[\boldsymbol{n}\cdot\nabla G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)\right]_{r=R^+} &= \epsilon_1(\omega)\left[\boldsymbol{n}\cdot\nabla G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)\right]_{r=R^-}. & \text{(C.22b)}\end{cases}$$

En considérant d'abord le cas où $r' > R$, les conditions précédentes impliquent

$$\begin{cases} C_{lm}\dfrac{1}{R^{l+1}} &= \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)R^{l+1}}+B_{lm}R^l & \text{(C.23a)}\\ -\epsilon_2(\omega)C_{lm}\dfrac{l+1}{R^{l+2}} &= -\dfrac{l+1}{R^{l+2}}+l\epsilon_1(\omega)B_{lm}R^{l-1}, & \text{(C.23b)}\end{cases}$$

d'où l'on déduit

$$\begin{cases} B_{lm} &= \dfrac{(l+1)\left[\epsilon_1(\omega)-\epsilon_2(\omega)\right]}{\epsilon_1(\omega)\left[\epsilon_2(\omega)(l+1)+l\epsilon_1(\omega)\right]R^{2l+1}} & \text{(C.24a)}\\ C_{lm} &= \dfrac{2l+1}{\epsilon_2(\omega)(l+1)+l\epsilon_1(\omega)}. & \text{(C.24b)}\end{cases}$$

En considérant maintenant le cas où $r' < R$ et en utilisant par exemple la condition (C.22a), on obtient la relation

$$\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}R^l+A_{lm}\frac{1}{R^{l+1}}=C_{lm}R^l, \tag{C.25}$$

puis en utilisant (C.24b)

6. En coordonnées sphériques, la dérivée normale revient simplement à dériver par rapport à r : $\boldsymbol{n}\cdot\nabla\bullet=\dfrac{\partial\bullet}{\partial r}$.

$$A_{lm} = R^{2l+1} \frac{l\,[\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1(\omega)]}{\epsilon_2(\omega)\,[\epsilon_2(\omega)(l+1) + l\epsilon_1(\omega)]} \tag{C.26}$$

et finalement [52, 55]

$$G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \tilde{G}_l(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta', \phi') \tag{C.27}$$

avec

$$\tilde{G}_l(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \begin{cases} \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)} \dfrac{r_<^l}{r_>^{l+1}} + \left[\beta_l(\omega) - \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)}\right] \dfrac{(r\ r')^l}{R^{2l+1}} & \text{si } r, r' < R \\ \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)} \dfrac{r_<^l}{r_>^{l+1}} + \left[\beta_l(\omega) - \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right] \dfrac{R^{2l+1}}{(r\ r')^{l+1}} & \text{si } r, r' > R \\ \beta_l(\omega)\ \dfrac{r_<^l}{r_>^{l+1}} & \text{autrement,} \end{cases} \tag{C.28}$$

où la fonction de réponse multipolaire $\beta_l(\omega)$ est donnée par [7]

$$\beta_l(\omega) = \frac{2l+1}{l\epsilon_1(\omega) + (l+1)\epsilon_2(\omega)}. \tag{C.29}$$

C.4 EELS en présence d'une particule sphérique

Trajectoire non pénétrante dans l'approximation non retardée. Les expressions (C.12) et (C.27) permettent maintenant de déterminer la probabilité de perte d'énergie d'un électron qui voyage en ligne droite à la vitesse constante $\boldsymbol{v}$ en présence d'une particule sphérique pour une trajectoire pénétrante ou non et dans l'approximation non retardée. Soit b le paramètre d'impact de la trajectoire, c'est-à-dire la distance entre la trajectoire de l'électron et le centre de la sphère (voir Fig. C.5). Dans le cas d'une trajectoire non pénétrante, c'est-à-dire lorsque l'électron passe à l'extérieur de la particule, on a toujours $b > R$. En substituant (C.28) pour $r, r' > R$ dans (C.12) et en ne considérant que la contribution due à la présence de l'interface

7. Notons que lorsque $l \to \infty$, la fonction de réponse β_l tend vers la fonction de réponse d'une interface planaire séparant deux milieux semi-infinis : $\beta_l \to \frac{2}{\epsilon_1+\epsilon_2}$ (voir Eq. (C.11)).

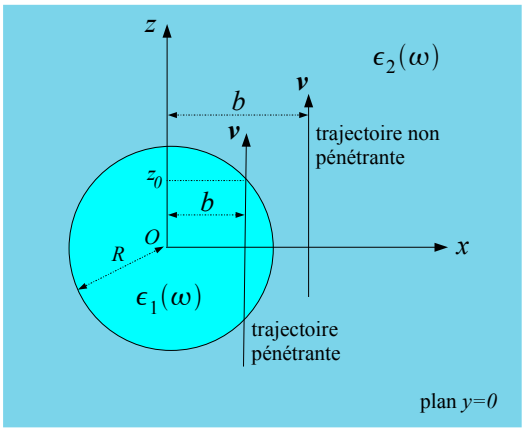


FIGURE C.5 – *Particule sphérique de rayon R plongée dans un milieu homogène et infini. La trajectoire de l'électron est soit pénétrante soit non pénétrante. L'électron se déplace à une distance $x = b$ du centre de la sphère, dans le plan $y = 0$ et suivant l'axe Oz.*

sphérique, on obtient après quelques calculs [52, 54, 122] et en remplaçant, par commodité, $\sum_{m=-l}^{l}$ par $\sum_{m=0}^{l}(2-\delta_{0m})$

$$\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = -\frac{4R}{\pi v^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{l}\frac{(2-\delta_{0m})}{(l-m)!(l+m)!}\Im\Big[\underbrace{\beta_l(\omega)}_{\text{SP}}\underbrace{-\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}}_{\text{begrenzung}}\Big]\left(\frac{\omega R}{v}\right)^{2l}K_m^2\left(\frac{\omega b}{v}\right). \tag{C.30}$$

Comme dans le cas d'une interface planaire infinie, le premier terme, qui contient la fonction de réponse $\beta_l(\omega)$, correspond à l'excitation des plasmons de surface (SP) créés à la surface de la sphère tandis que le second terme correspond à l'effet begrenzung qui apporte une contribution négative à la probabilité de perte d'énergie associée à l'excitation du plasmon de volume dans le milieu traversé par l'électron.

Trajectoire non pénétrante dans le régime retardé. Dans le cas où les effets de retard des signaux électromagnétiques dans le milieu traversé par l'électron sont pris en compte, l'expression (C.30) devient, pour une particule sphérique plongée dans l'air et constituée d'un matériau de permittivité diélectrique $\epsilon(\omega)$ [123]

$$\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = \frac{1}{\omega c}\sum_{l=1}^{+\infty}\sum_{m=-l}^{l}K_m^2\left(\frac{\omega b}{v\gamma}\right)\left\{C_{lm}^M\Im[t_l^M]+C_{lm}^E\Im[t_l^E]\right\}, \tag{C.31}$$

où $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ est le facteur de Lorentz qui prend en compte la contraction du paramètre d'impact vu par l'électron relativiste, C_{lm}^E et C_{lm}^M sont des coefficients de couplage qui ne dépendent que du rapport v/c, t_l^M et t_l^E sont les coefficients de diffusion de Mie respectivement pour le champ magnétique et le champ électrique et sont indépendants de l'énergie de l'électron et du paramètre d'impact. Les expressions explicites de ces coefficients pour une sphère homogène peuvent être trouvées dans [52].

Trajectoire pénétrante dans l'approximation non retardée. Dans le cas où la trajectoire de l'électron est pénétrante, on aura toujours $b < R$. En substituant (C.27) pour $r > R$ lorsque l'électron passe à l'extérieur de la particule et pour $r < R$ lorsqu'il passe à l'intérieur dans (C.12), on obtient après quelques calculs [124]

$$\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = -\frac{4R}{\pi v^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{l}(2-\delta_{0m})\frac{(l-m)!}{(l+m)!}\left\{\Im\left[\beta_l(\omega)\right]\left[A_{lm}^o + A_{lm}^i\right]^2\right. \tag{C.32}$$

$$+\Im\left[-\frac{1}{\epsilon_1(\omega)}\right]\left[(A_{lm}^i)^2 + A_{lm}^i A_{lm}^o\right] \tag{C.33}$$

$$\left.+\Im\left[-\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right]\left[(A_{lm}^o)^2 + A_{lm}^i A_{lm}^o\right]\right\} \tag{C.34}$$

avec

$$A_{lm}^o(\omega) = \int_{z_0}^{+\infty} dz\ \frac{R^l}{(\sqrt{b^2+z^2})^{l+1}} P_{lm}\left(\frac{z}{\sqrt{b^2+z^2}}\right) g_{lm}\left(\frac{\omega z}{v}\right); \tag{C.35}$$

$$A_{lm}^i(\omega) = \int_{0}^{z_0} dz\ \frac{(\sqrt{b^2+z^2})^l}{R^{l+1}} P_{lm}\left(\frac{z}{\sqrt{b^2+z^2}}\right) g_{lm}\left(\frac{\omega z}{v}\right), \tag{C.36}$$

où $z_0 = \sqrt{R^2 - b^2}$ et

$$g_{lm}(x) = \begin{cases} \sin(x) \text{ si } (l+m) \text{ est impaire} \\ \cos(x) \text{ si } (l+m) \text{ est paire.} \end{cases} \tag{C.37}$$

Ces expressions montrent qu'une infinité de modes de surface multipolaires peuvent

être excités, dont chacun contribue plus ou moins à $\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)$. Cependant pour des petites particules sphériques telles que $R \ll v/\omega_s$ (où $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$) que nous supposerons plongées dans l'air et décrites par un modèle de Drude non dissipatif : $\epsilon_1(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$, le mode dipolaire ($l = 1$) domine et apparaît à $\omega_1 = \omega_p/\sqrt{3}$. Au contraire, pour des très grandes particules ($R \gg v/\omega_s$ et $b > R$), les modes multipolaires d'ordre élevé dominent et apparaissent autour de ω_s, puisque dans ce cas la fonction de réponse $\beta_l(\omega)$ tend vers celle associée à une interface planaire infinie, c'est-à-dire que $\beta_l \to \frac{2}{\epsilon_1+\epsilon_2}$. Ce résultat était bien sûr attendu puisque, dans ce cas, l'électron incident qui sonde la particule ne sent plus la courbure de la sphère et tout se passe comme si cet électron sondait une interface planaire infinie dont l'unique le plasmon de surface ne peut être excité qu'à ω_s dans l'approximation non retardée.

Le terme (C.32) qui apparaît dans Γ^{bound} et qui contient la fonction de réponse $\beta_l(\omega)$ donne la probabilité de perdre l'énergie ω en excitant les plasmons de surface multipolaires de la particule. Les deux derniers termes (C.33) et (C.34) sont associés à l'effet begrenzung et diminuent la probabilité de perte d'énergie associée à l'excitation des plasmons de volume dans les deux milieux traversés par l'électron [8].

C.5 Fonction de Green non retardée en présence d'une particule cylindrique

Considérons maintenant une particule cylindrique (nanoantenne...) de longueur infinie et d'axe Oz, de rayon R et constituée d'un milieu homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongée dans un milieu également homogène, infini et de permittivité $\epsilon_2(\omega)$ (voir Fig. C.6). En raison de la symétrie cylindrique de la particule, l'expression de la fonction de Green totale $G(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r'}, \omega)$ associée au potentiel électrostatique en présence de la particule est obtenue en développant G dans une base de fonctions de Bessel K_m et I_m dans les régions $\rho < R$ et $\rho > R$

8. Comme ici la trajectoire est pénétrante, l'électron traverse les deux milieux (la particule et son environnement) et donc les deux contributions négatives associées à l'effet begrenzung dans ces deux milieux sont prises en compte.

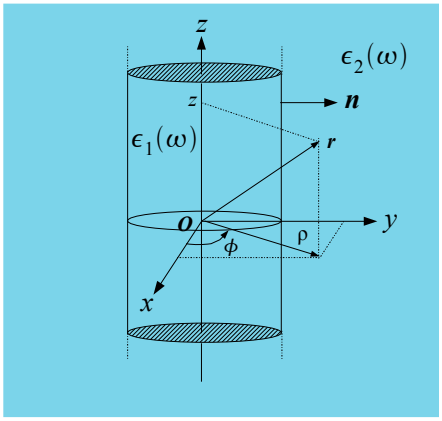


FIGURE C.6 – *Particule cylindrique infinie de rayon R et d'axe Oz plongée dans un milieu homogène et infini. Les variables (ρ, ϕ, z) sont utilisées pour repérer un point $\boldsymbol{r}$ dans l'espace en coordonnées cylindriques et $\boldsymbol{n}$ est un vecteur unitaire normal à la surface du cylindre et dirigé du milieu 1 vers le milieu 2.*

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \begin{cases} \dfrac{1}{\epsilon_2|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} + \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{iq(z-z')} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')} A_m K_m(q\rho) K_m(q\rho') & \text{si } \rho,\rho' > R \\ \dfrac{1}{\epsilon_1|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} + \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{iq(z-z')} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')} C_m I_m(q\rho) I_m(q\rho') & \text{si } \rho,\rho' < R \\ \dfrac{1}{\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{iq(z-z')} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')} B_m I_m(q\rho_<) K_m(q\rho_>) & \text{autrement} \end{cases} \tag{C.38}$$

avec

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{iq(z-z')} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')} I_m(q\rho_<) K_m(q\rho_>), \tag{C.39}$$

où $\boldsymbol{r} = (\rho, \phi, z)$ et où les notations $\rho_< = \min(\rho, \rho')$ et $\rho_> = \max(\rho, \rho')$ ont été utilisées.

Les coefficients A_m, B_m et C_m de ce développement sont obtenus en imposant les conditions de continuité de G et de sa dérivée normale à la traversée du cylindre en $\rho = R$ [9]

9. En coordonnées cylindriques, la dérivée normale revient simplement ici à dériver par rapport

$$\begin{cases} [G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{\rho=R^+} &= [G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{\rho=R^-} & \text{(C.40a)} \\ \epsilon_2(\omega)\,[\boldsymbol{n}\cdot\nabla G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{\rho=R^+} &= \epsilon_1(\omega)\,[\boldsymbol{n}\cdot\nabla G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)]_{\rho=R^-}\,. & \text{(C.40b)} \end{cases}$$

En considérant d'abord le cas où $\rho' < R$, les conditions précédentes impliquent

$$\begin{cases} B_m K_m(x) = \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)} K_m(x) + C_m I_m(x) & \text{(C.41a)} \\ \epsilon_2(\omega) B_m q K'_m(x) = q K'_m(x) + \epsilon_1(\omega) C_m q I'_m(x), & \text{(C.41b)} \end{cases}$$

où on a posé $x = qR$. A partir de ce système et en utilisant la relation du wronskien dérivée dans [38] : $I_m(x)K'_m(x) - K_m(x)I'_m(x) = -\frac{1}{x}$ pour le calcul de B_m, on obtient

$$\begin{cases} B_m &= \dfrac{1}{x\,[\epsilon_1(\omega)K_m(x)I'_m(x) - \epsilon_2(\omega)K'_m(x)I_m(x)]} & \text{(C.42a)} \\ C_m &= \dfrac{K_m(x)K'_m(x)\,[\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1(\omega)]}{\epsilon_1(\omega)\,[\epsilon_1(\omega)K_m(x)I'_m(x) - \epsilon_2(\omega)K'_m(x)I_m(x)]}. & \text{(C.42b)} \end{cases}$$

En considérant maintenant le cas où $\rho' > R$ et en utilisant par exemple la condition (C.40a), on obtient la relation

$$\frac{1}{\epsilon_2(\omega)} I_m(x) + A_m K_m(x) = B_m I_m(x), \tag{C.43}$$

puis utilisant (C.42a)

$$A_m = \frac{I_m(x)I'_m(x)\,[\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1(\omega)]}{\epsilon_2(\omega)\,[\epsilon_1(\omega)K_m(x)I'_m(x) - \epsilon_2(\omega)K'_m(x)I_m(x)]} \tag{C.44}$$

et finalement [52, 46]

$$G(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \frac{1}{(2\pi)^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{iq(z-z')} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{im(\phi-\phi')}\tilde{G}_m(\rho,\rho',q,\omega) \tag{C.45}$$

avec

à ρ : $\boldsymbol{n}\cdot\nabla\bullet = \dfrac{\partial\bullet}{\partial\rho}$.

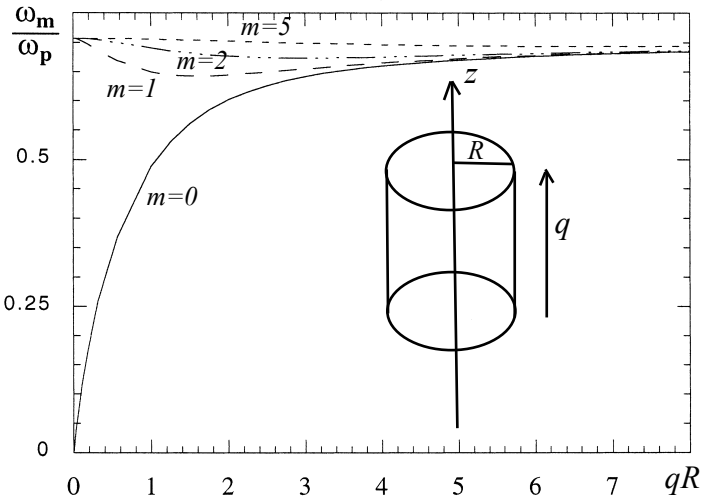


FIGURE C.7 – *Courbes de dispersion des modes de surface $m = 0, 1, 2, 5$ d'un cylindre d'aluminium de rayon R en fonction du paramètre sans dimension $x = qR$ et dans l'approximation non retardée. Les modes $m \neq 0$ ne dispersent quasiment pas. Adaptée de [55]. Voir aussi [125].*

$$\tilde{G}_m(\rho,\rho',q,\omega) = 4\pi \begin{cases} \dfrac{1}{\epsilon_2}\left[I_m(q\rho_<) + \dfrac{1}{\Delta_m}(\epsilon_2-\epsilon_1)I_m(x)I'_m(x)K_m(q\rho_<)\right]K_m(q\rho_>) & \text{si } \rho,\rho' > \mathrm{R} \\ \dfrac{1}{\epsilon_1}\left[K_m(q\rho_>) + \dfrac{1}{\Delta_m}(\epsilon_2-\epsilon_1)K_m(x)K'_m(x)I_m(q\rho_>)\right]I_m(q\rho_<) & \text{si } \rho,\rho' < \mathrm{R} \\ \dfrac{1}{x\Delta_m}I_m(q\rho_<)K_m(q\rho_>) & \text{autrement,} \end{cases} \tag{C.46}$$

où $x = qR$ et

$$\Delta_m = \epsilon_1 I'_m(x)K_m(x) - \epsilon_2 I_m(x)K'_m(x). \tag{C.47}$$

La relation de dispersion des modes de surface du cylindre est obtenue en résolvant l'équation $\Delta_m = 0$. En supposant que la particule cylindrique est plongée dans l'air : $\epsilon_2(\omega) = 1$ et constituée d'un matériau homogène décrit par un modèle de Drude non dissipatif : $\epsilon_1(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$, on obtient facilement la relation de dispersion pour le mode m

$$\omega_m = \omega_p\sqrt{xI'_m(x)K_m(x)}. \tag{C.48}$$

Nous donnons en figure C.7 les courbes de dispersion des modes de surface d'un cylindre pour différentes valeurs de m obtenues à partir de (C.48). Ces courbes nous ont permis d'interpréter une partie des résultats expérimentaux que nous avons obtenus en EELS sur des SRRs (analogues à des nanoantennes repliées en forme de U).

C.6 EELS pour une particule cylindrique

Nous donnons ici l'expression de la probabilité de perte d'énergie d'un électron rapide en présence d'une particule de forme cylindrique (nanoantennes...).

Trajectoire non pénétrante dans l'approximation non retardée. Dans le cas où la trajectoire de l'électron est non pénétrante, c'est-à-dire lorsque l'électron se propage à l'extérieur de la particule parallèlement à l'axe Oz et à une distance b fixe de cet axe (voir Fig. C.8), la probabilité de perte d'énergie de l'électron est obtenue en substituant (C.45) pour $\rho, \rho' > R$ dans (C.12).

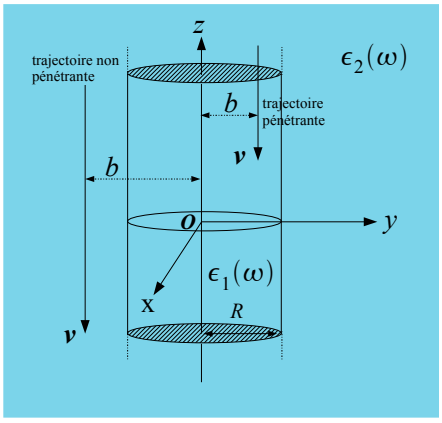


FIGURE C.8 – *Particule cylindrique infinie d'axe Oz et de rayon R constituée d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongée dans un milieu également homogène, infini et de permittivité $\epsilon_2(\omega)$. L'électron se propage avec une vitesse constante $\boldsymbol{v}$ parallèlement à l'axe Oz à une distance b de cet axe. La trajectoire de l'électron est soit pénétrante soit non pénétrante.*

Après quelques calculs et en ne considérant que la contribution due à la présence de l'interface cylindrique, on trouve [57]

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dz} = -\frac{2}{\pi v^2}\sum_{m=0}^{\infty}(2-\delta_{0m})\Im\left\{\frac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)\left[\epsilon_1(\omega)I'_m(\frac{\omega R}{v})K_m(\frac{\omega R}{v})-\epsilon_2(\omega)I_m(\frac{\omega R}{v})K'_m(\frac{\omega R}{v})\right]}\right\} \times I_m\left(\frac{\omega R}{v}\right)I'_m\left(\frac{\omega R}{v}\right)K_m^2\left(\frac{\omega b}{v}\right). \tag{C.49}$$

Trajectoire pénétrante dans l'approximation non retardée. Dans le cas où la trajectoire de l'électron est pénétrante, c'est-à-dire dans le cas où l'électron se propage à l'intérieur du cylindre parallèlement à l'axe Oz et à une distance b fixe de cet axe, la probabilité de perte d'énergie de l'électron est maintenant obtenue en substituant (C.45) pour $\rho, \rho' < R$ dans (C.12), on trouve [57]

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dz} = -\frac{2}{\pi v^2}\sum_{m=0}^{\infty}(2-\delta_{0m})\Im\left\{\frac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_1(\omega)\left[\epsilon_1(\omega)I'_m(\frac{\omega R}{v})K_m(\frac{\omega R}{v})-\epsilon_2(\omega)I_m(\frac{\omega R}{v})K'_m(\frac{\omega R}{v})\right]}\right\} \times K_m\left(\frac{\omega R}{v}\right)K'_m\left(\frac{\omega R}{v}\right)I_m^2\left(\frac{\omega b}{v}\right). \tag{C.50}$$

Trajectoire pénétrante dans le régime retardé. Dans le cas où l'on tient compte des effets de retard dans la propagation des signaux électromagnétiques dans les milieux traversés par l'électron incident et pour un électron passant à l'intérieur du cylindre parallèlement à son axe Oz et à une distance b de cet axe (voir Fig. C.8), la probabilité de perte d'énergie de l'électron s'écrit [126]

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dz} = \frac{2}{\pi v^2}\sum_{m=0}^{+\infty}(2-\delta_{0m})\Im\left\{\left[\frac{1}{\epsilon_1(\omega)}-\frac{v^2}{c^2}\right]F_m(\omega)\right\} \tag{C.51}$$

avec

$$F_m(\omega) = \frac{[\epsilon_2(\omega)x_1K_m(x_1)K'_m(x_2)-\epsilon_1(\omega)x_2K'_m(x_1)K_m(x_2)-\eta_m I_m(x_1)K_m(x_1)K_m^2(x_2)]I_m^2(\nu_1 b)}{\epsilon_2(\omega)x_1I_m(x_1)K'_m(x_2)-\epsilon_1(\omega)x_2I'_m(x_1)K_m(x_2)-\eta_m I_m^2(x_1)K_m^2(x_2)}, \tag{C.52}$$

où $\nu_1 = \sqrt{q^2-\epsilon_j(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}}$, $x_j = R\sqrt{q^2-\epsilon_j(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}}$ et

$$\eta_m = \frac{m^2\beta^2[\epsilon_1(\omega)-\epsilon_2(\omega)]^2}{[1-\epsilon_1(\omega)\beta^2][1-\epsilon_2(\omega)\beta^2]\left[x_1I_m(x_1)K'_m(x_2)-x_2I'_m(x_1)K_m(x_2)\right]}, \tag{C.53}$$

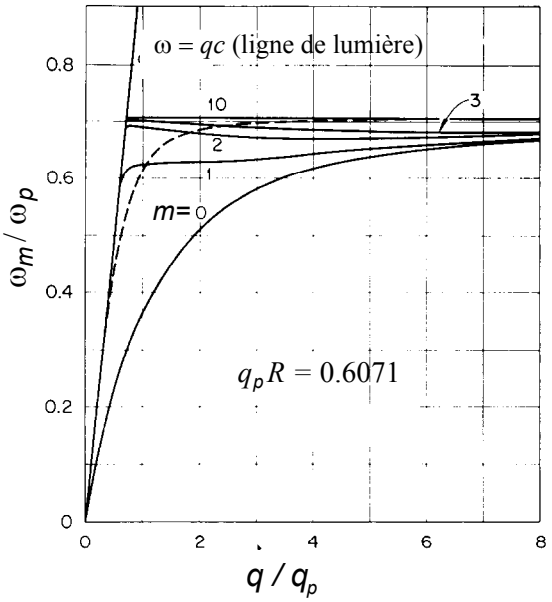


FIGURE C.9 – *Courbes de dispersion retardées des modes de surface $m = 0, 1, 2, 3, 10$ d'un cylindre de rayon R tel que $q_pR = 0.6071$, décrit par un modèle de Drude : $\epsilon_1(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ et plongé dans le vide. La ligne en pointillés est la courbe de dispersion retardée des modes de surface à l'interface entre deux milieux semi-infinis. Adaptée de [127].*

où on a posé $\beta = v/c$.

Dans le cas particulier où l'électron se propage exactement suivant l'axe du cylindre ($b = 0$) alors il ne pourra se coupler qu'aux modes $m = 0$ à cause de la symétrie de révolution du système électron/cylindre. En utilisant le fait que $K_0'(x) = -K_1(x)$, $I_0'(x) = I_1(x)$ et $I_0(0) = 1$, l'expression (C.51) devient alors [52]

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(\omega)}{dz} = \frac{2}{\pi v^2}\Im\left\{\left[\frac{1}{\epsilon_1(\omega)} - \frac{v^2}{c^2}\right]\frac{\epsilon_2(\omega)x_1K_0(x_1)K_1(x_2) - \epsilon_1(\omega)x_2K_1(x_1)K_0(x_2)}{\epsilon_2(\omega)x_1I_0(x_1)K_1(x_2) + \epsilon_1(\omega)x_2I_1(x_1)K_0(x_2)}\right\}. \tag{C.54}$$

La relation de dispersion retardée des modes de surface du cylindre est obtenue en annulant le dénominateur de $F_m(\omega)$. En tenant compte du fait que $\sqrt{1 - \epsilon_j(\omega)\beta^2} = x_j/qR$ (car $\beta = v/c$ et $q = \omega/v$), on obtient alors les relations de dispersion [127]

$$x_1^2x_2^2\left[\epsilon_1(\omega)x_2\frac{I_m'(x_1)}{I_m(x_1)} - \epsilon_2(\omega)x_1\frac{K_m'(x_2)}{K_m(x_2)}\right]\left[x_2\frac{I_m'(x_1)}{I_m(x_1)} - x_1\frac{K_m'(x_2)}{K_m(x_2)}\right] = m^2[\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2(\omega)]^2R^4\,\frac{\omega^2}{c^2}q^2. \tag{C.55}$$

Les courbes de dispersion obtenues à partir de (C.55) pour les modes $m = 0, 1, 2, 3$ et $m = 10$ sont montrées en figure C.9.

C.7 EELS en présence d'un film mince dans l'approximation non retardée

Trajectoire non pénétrante. Considérons un milieu semi-infini constitué d'un matériau homogène décrit par la permittivité diélectrique locale $\epsilon_2(\omega)$ et recouvert d'un film mince d'épaisseur d et de permittivité $\epsilon_1(\omega)$ et supposons que l'ensemble soit plongé dans l'air et que de plus l'électron incident voyage parallèlement à l'interface (trajectoire non pénétrante) à une distance b de celle-ci (voir Fig. C.10).

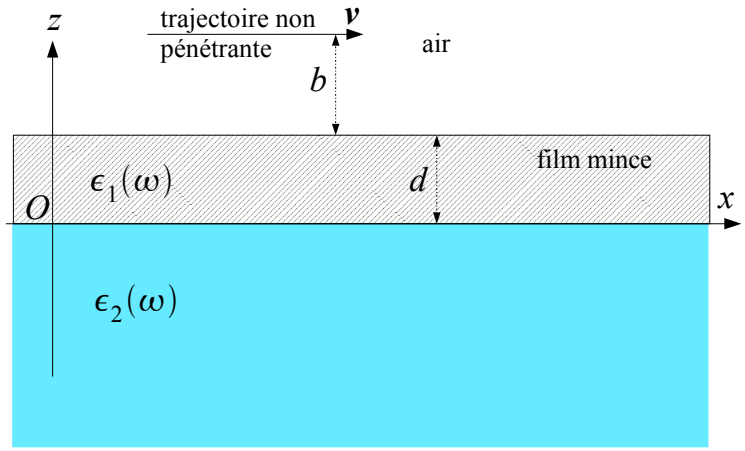


FIGURE C.10 – *Milieu semi-infini de permittivité diélectrique locale $\epsilon_2(\omega)$ recouvert d'un film mince d'épaisseur d et de permittivité $\epsilon_1(\omega)$. La trajectoire de l'électron est parallèle à l'interface et située à une distance b de celle-ci (trajectoire non pénétrante).*

La fonction de Green (non retardée) pour le potentiel en présence de ce système s'écrit, en posant $\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{R}, z)$ [55, 128]

$$G(\boldsymbol{R}, \boldsymbol{R}', z, z', \omega) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d\boldsymbol{q}\; e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')} \tilde{G}(\boldsymbol{q}, z, z', \omega), \tag{C.56}$$

où, lorsque $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{r}'$ sont dans l'air

$$\tilde{G}(\boldsymbol{q}, z, z', \omega) = \frac{2\pi}{q} e^{-q(z+z')} \frac{\xi_{21} + \xi_{10} e^{2qd}}{\xi_{21}\xi_{10} + e^{2qd}} \tag{C.57}$$

avec

$$\xi_{10} = \frac{\epsilon_1(\omega) - 1}{\epsilon_1(\omega) + 1} \quad \text{et} \quad \xi_{21} = \frac{\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega) + \epsilon_1(\omega)}. \tag{C.58}$$

On obtient la probabilité de perte d'énergie par unité de longueur de l'électron en substituant (C.56) dans (C.12)

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b, \omega)}{dx} = \frac{2}{\pi v^2} \int_1^{+\infty} \frac{dt}{\sqrt{t^2 - 1}} e^{\frac{-2\omega b}{v} t} \Im \left[\frac{\xi_{21} + \xi_{10} e^{\frac{2\omega d}{v} t}}{\xi_{21}\xi_{10} + e^{\frac{2\omega d}{v} t}} \right]. \tag{C.59}$$

Trajectoire pénétrante. On suppose maintenant que le film mince est entièrement plongé dans l'air et qu'il est constitué d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon(\omega)$ [10]. On suppose de plus que l'électron pénètre le film en incidence normale (voir Fig. C.11).

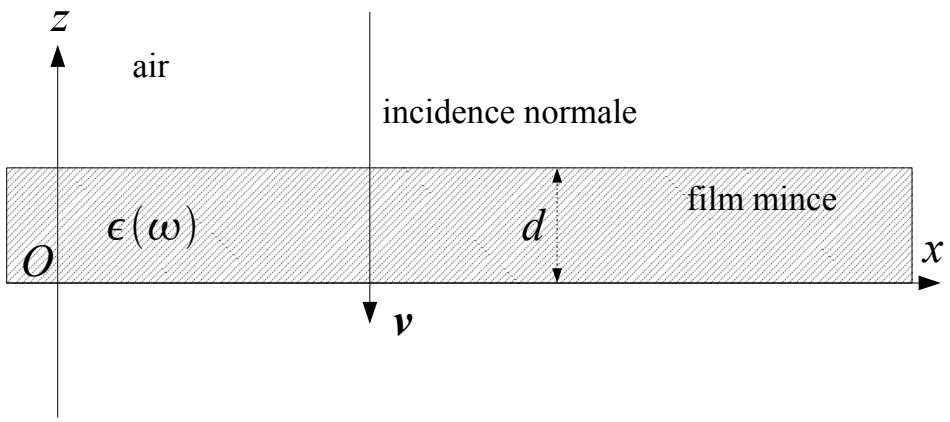


FIGURE C.11 – *Film mince d'épaisseur d et de permittivité diélectrique locale $\epsilon(\omega)$ plongé dans l'air. L'électron pénètre le film en incidence normale.*

La probabilité de perte d'énergie de l'électron s'écrit [55, 129]

$$\Gamma^{\text{bound}}(\omega) = \int_0^{+\infty} 2\pi q dq \; \Gamma^{\text{bound}}(q, \omega), \tag{C.60}$$

10. Ce qui donne $\xi_{21}(\omega) = \dfrac{1 - \epsilon(\omega)}{1 + \epsilon(\omega)} = -\xi_{10}(\omega)$.

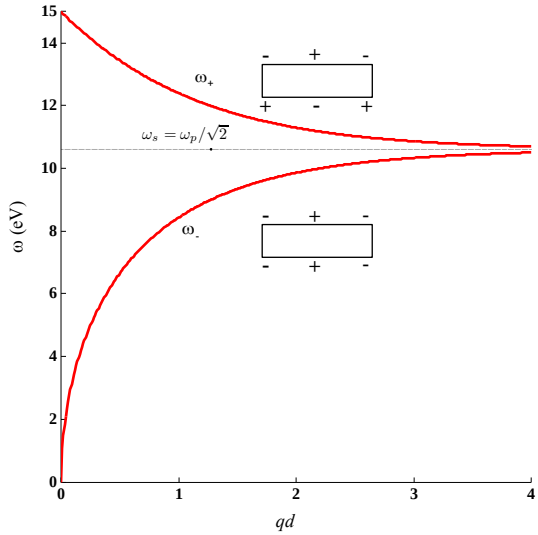


FIGURE C.12 – *Courbes de dispersion obtenues dans l'approximation non retardée pour un film mince d'épaisseur d décrit par un modèle de Drude non dissipatif en fonction du paramètre de couplage sans dimension qd. La branche du haut correspond aux modes antisymétriques en charge par rapport au plan horizontal du film tandis que la branche du bas correspond aux modes symétriques en charge. La distribution de charges à la surface du film est représentée à côté de chacune des courbes.*

où

$$\Gamma^{\text{bound}}(q,\omega) =$$

$$\frac{1}{\pi^2 v^2}\frac{2q}{\left[q^2+\frac{\omega^2}{v^2}\right]^2}\Im\left\{\frac{1-\epsilon(\omega)}{\epsilon(\omega)}\frac{2[\epsilon(\omega)-1]\cos(\frac{\omega d}{v})+[\epsilon(\omega)-1]^2e^{-qd}+[1-\epsilon^2(\omega)]e^{qd}}{[\epsilon(\omega)-1]^2e^{-qd}-[\epsilon(\omega)+1]^2e^{qd}}\right\}. \tag{C.61}$$

La relation de dispersion des modes de surface du film est obtenue en annulant le dénominateur de (C.61) : $[\epsilon(\omega)-1]^2e^{-qd}-[\epsilon(\omega)+1]^2e^{qd}=0$. Pour un film métallique décrit par un modèle de Drude non dissipatif : $\epsilon(\omega)=1-\omega_p^2/\omega^2$, cette équation donne deux solutions [11]

$$\omega_\pm = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}\sqrt{1\pm e^{-qd}}. \tag{C.62}$$

11. Le dénominateur de (C.61) s'annule aussi pour $\epsilon(\omega)=0$. Pour un film décrit par un modèle de Drude non dissipatif, cette équation donne l'unique solution non dispersive $\omega=\omega_p$ et qui correspond à l'énergie d'excitation du plasmon de volume du film.

Les courbes de dispersion obtenues à partir de (C.62) sont montrées en figutr C.12.

Ces deux solutions sont dues au couplage des excitations entre les deux faces du film. Les modes de basse énergie (ω_-) correspondent à une distribution de charges symétrique sur les deux faces du film, tandis que les modes de haute énergie (ω_+) correspondent à une distribution de charges antisymétrique. Pour des films très épais ($qd \gg 1$), le couplage entre les deux faces devient négligeable et les deux types de modes précédents ont la même énergie $\omega_s = \omega_p/\sqrt{2}$. Les deux excitations sont alors indépendantes et sont les mêmes que celles qui apparaissent à l'interface séparant deux milieux semi-infinis.

Annexe D

Configuration du logiciel COMSOL pour faire de l'EELS

D.1 Tutoriel - COMSOL

Nous donnons ici les différentes étapes que nous avons utilisées pour configurer l'interface graphique de COMSOL (version 3.5a) afin d'obtenir les densités de charges propres à la surface de la particule étudiée ainsi que les grandeurs électromagnétiques (potentiel, champ électrique...) dans le contexte d'une expérience EELS non retardée.

Les densités de charges propres sont données par une équation intégrale dérivée dans la section 10.3

$$2\pi\lambda_i\sigma^i(\boldsymbol{s}) = PP \oint d\boldsymbol{s}'\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma^i(\boldsymbol{s}'), \tag{D.1}$$

où l'on rappelle que PP désigne la partie principale et où l'intégration porte uniquement sur la surface de la particule étudiée et

$$F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = -\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^3}. \tag{D.2}$$

Dans nos simulations numériques, nous avons essentiellement utilisé l'interface graphique (GUI) du logiciel pour résoudre (D.1) mais une fonction d'exportation est disponible pour permettre d'exporter le modèle réalisé avec le GUI de COMSOL en un fichier ".m" qui peut être compilé puis exécuté par MATLAB. Cette exportation sous MATLAB peut être nécessaire, par exemple, dans le cas où un post-traitement serait irréalisable directement avec le GUI de COMSOL. Le logiciel COMSOL permet de résoudre des équations aux dérivées partielles en utilisant la méthode des éléments finis mais il permet aussi de résoudre des équations intégrales telle que D.1.

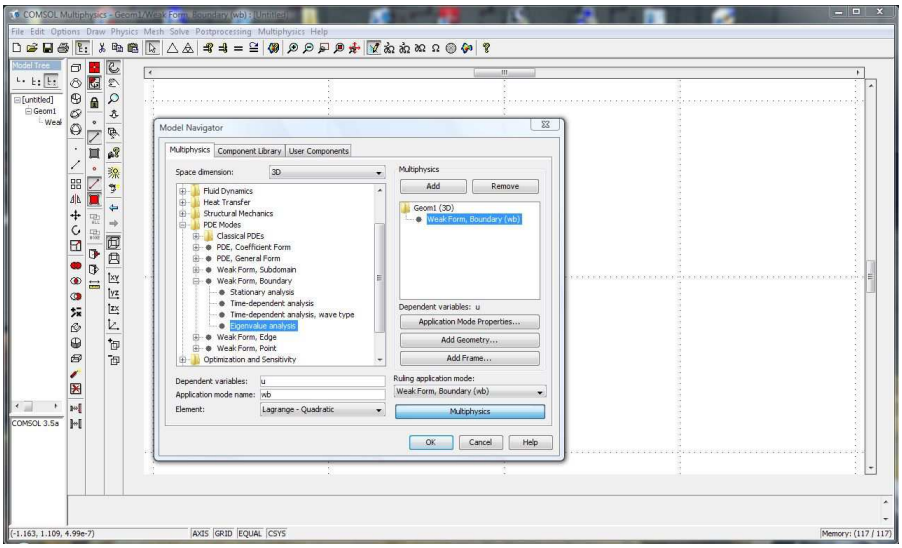


FIGURE D.1 – *On choisit le mode d'application faible de COMSOL pour un problème 3D afin de résoudre n'importe quelle quation intégrale aux valeurs propres :* ***Weak, Form Boundary (wb)/eigenvalue analysis****.*

L'équation est résolue après discrétisation de la géométrie du problème et interpolation des inconnues sur chacun des éléments de la discrétisation (voir le chapitre 4) [1].

Nous avons utilisé le mode d'application faible pour un problème 3D de COMSOL afin de résoudre (D.1) par la méthode de Galerkin (voir le chapitre 4). Plus précisément, nous avons considéré le mode d'application faible adapté à la résolution d'un problème aux valeurs propres comme c'est le cas ici : **Weak, Form Boundary (wb)/eigenvalue analysis** (voir la copie d'écran D.1).

La forme de la particule est ensuite dessinée en utilisant le GUI du logiciel [2]. Les principaux outils de dessin disponibles dans les logiciels spécialisés de CAO-DAO sont présents aussi dans COMSOL (extrusion, révolution...) et peuvent être naturellement utilisés pour dessiner la forme 3D de la particule. Afin d'éviter les erreurs numériques dues aux points anguleux et/ou aux arêtes éventuels de la géométrie réelle, les pointes et les angles droits doivent être arrondis. Les simulations numé-

1. Plus précisément, les inconnues sont interpolées sur chacun des élements de la discrétisation à partir de la valeur de ces inconnues aux nœuds de l'élément.

2. La forme 3D de la particule peut aussi être dessinée en utilisant un autre logiciel plus spécialisé dans le dessin technique comme SolidWorks...et la structure peut ensuite être exportée dans COMSOL.

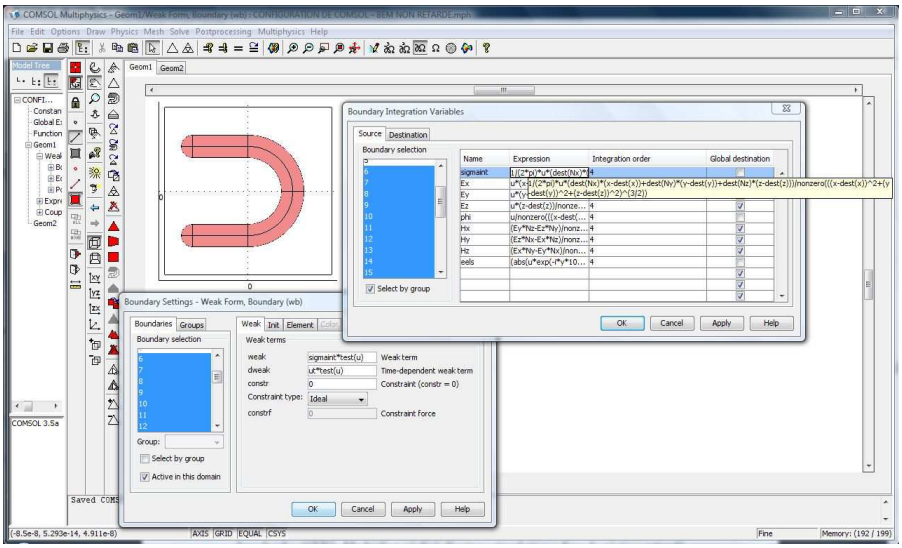


FIGURE D.2 – *L'intégrale qui apparaît dans (D.1) est notée* ***sigmaint*** *dans COMSOL et les densités de charges propres à calculer sont notées* $\mathbf{u}$*. Les autres grandeurs d'intérêt (potentiel, champ électrique, EELS...) et qui sont définies par une intégrale portant sur la densité de charges sont implémentées aussi dans* ***Integration Coupling Variables****. La fonction* ***nonzero*** *créée permet de définir (D.1) au sens de la valeur principale de Cauchy. L'opérateur* ***dest*** *prédéfinit permet de préciser la destination des variables non intégrées. Pour* ***sigmaint****, à la fois la variable à intégrer (*$\mathbf{s'}$*) et la variable non intégrée (*$\mathbf{s}$*) sont définies à la surface de la particule. Pour les autres intégrales, la variable à intégrer (*$\mathbf{s'}$*) est définie à la surface de la particule tandis que la variable non intégrée (*$\mathbf{r}$*) est définie partout à l'extérieur de la particule.*

riques que nous avons réalisées sur des split-ring resonators (SRR) ont par exemple nécessité à ce que les pointes et les bords des SRRs soient arrondis (une telle précaution serait aussi nécessaire pour un film mince, un cube...).

Pour résoudre (D.1) par la méthode de Galerkin (voir la section 10.3.1), l'intégrale doit d'abord être multipliée par des fonctions test égales aux fonctions d'interpolation utilisées pour interpoler les inconnues, puis intégrée de nouveau sur la surface de la particule. Le membre de droite de (D.1) est préalablement stocké dans COMSOL sous le nom "**sigmaint**" (on peut choisir un autre nom...) dans l'option **Integration Coupling Variables**. L'équation intégrale obtenue après multiplication de (D.1) par une fonction test (notée **test(u)** dans COMSOL, où **u** est la variable inconnue, c'est-à-dire ici σ^i) est implémentée dans **Physics/Boundary Settings** où l'on choisit : **weak = sigmaint*test(u)** et **dweak = ut*test(u)**, où **ut** est traduit ici par COMSOL par λu (voir la copie d'écran D.2). COMSOL

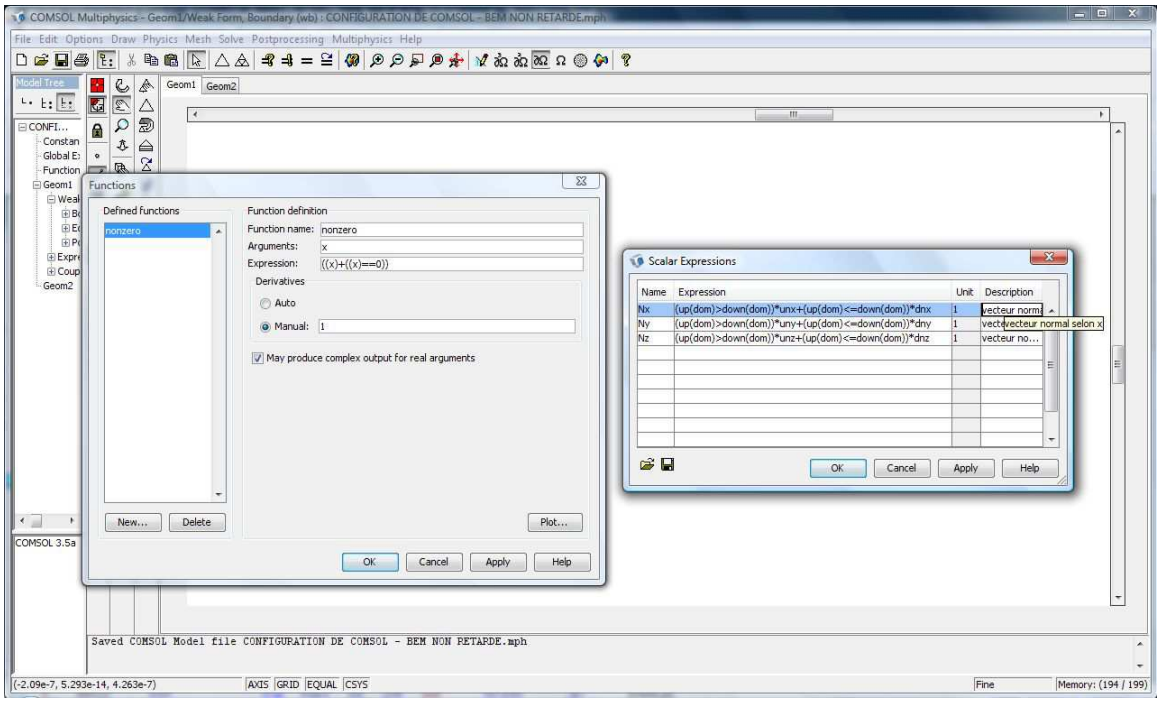


FIGURE D.3 – *La fonction* ***nonzero*** *permet d'évaluer (D.1) et les autres intégrales d'intérêt partout sauf en* $\boldsymbol{s} = \boldsymbol{s}'$. *Les normales* N_x, N_y *et* N_z *ont été créées afin de n'avoir que des normales orientées vers l'extérieur de la particule.*

choisit par défaut les fonctions test égales aux polynômes d'interpolation utilisés et la seconde intégration portant sur la surface de la particule (voir la section 10.3.1) est aussi réalisée automatiquement.

L'intégrale à résoudre est définie (analytiquement) au sens de la valeur principale de Cauchy. Pour résoudre cette intégrale numériquement, nous avons créé la fonction booléenne **nonzero** dans l'option **Function** permettant d'évaluer (D.1) partout sauf en $\boldsymbol{s} = \boldsymbol{s}'$ (voir la copie d'écran D.3). Par ailleurs, les variables **nx**, **ny** et **nz** prédéfinies dans COMSOL permettent de définir les normales sortantes en chacun des points de la géométrie. Dans notre situation, nous avons enfermé la particule dans un parallélépipède qui modélise l'environnement (les grandeurs d'intérêt comme le champ électrique et le potentiel pourront ainsi être calculées à l'extérieur de la particule), ces normales que l'on souhaiterait définir à la surface de la particule sont parfois mal orientées, c'est-à-dire orientées soit vers l'intérieur de la particule en certains points soit vers l'extérieur en d'autres points. Ceci est dû au fait qu'il y a ici une ambiguïté pour définir des normales toutes orientées vers l'extérieur de la parti-

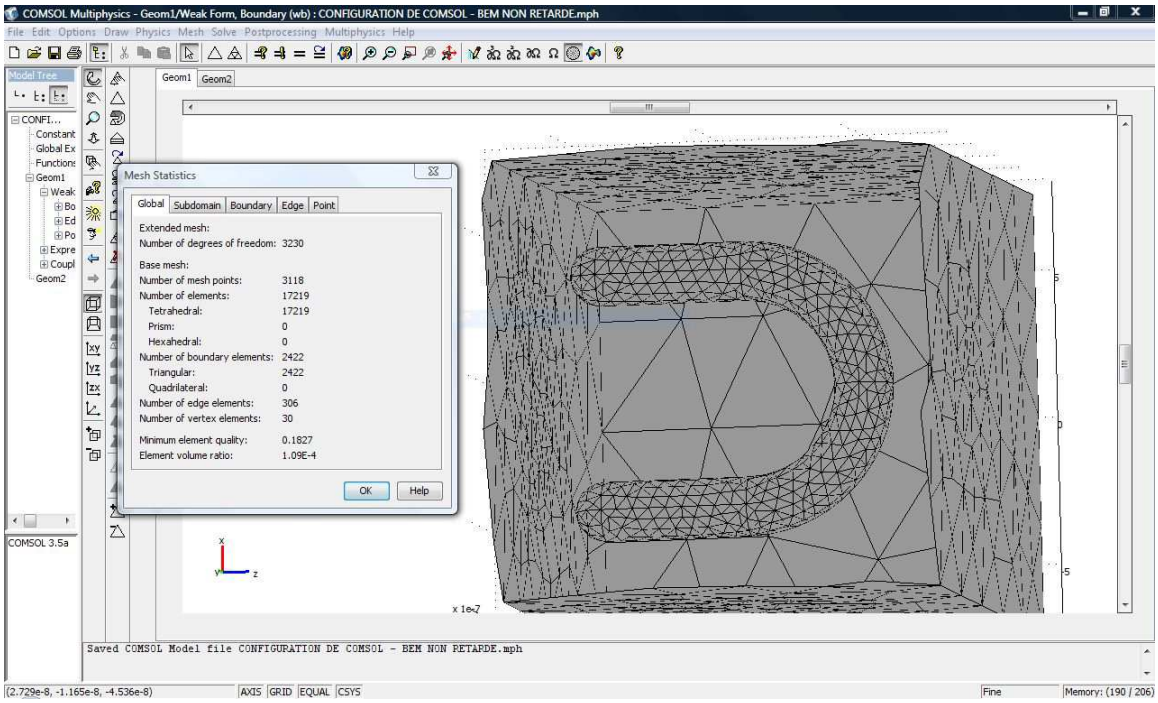


FIGURE D.4 – *La surface du SRR a été discrétisée en utilisant 1614 éléments triangulaires. L'environnement autour du SRR a été modélisé par un parallélépipède discrétisé en utilisant 13489 éléments tétraédriques.*

cule lorsque celle-ci est enfermée dans un domaine 3D. Afin d'éviter ce problème et donc être sûr de n'obtenir que des normales sortantes à la surface de la particule (en chacun des points de la discrétisation), nous avons redéfini "à la main" ces normales dans l'option **Scalar Expressions** à partir de celles prédéfinies dans COMSOL et en utilisant les opérateurs booléens disponibles (voir la copie d'écran D.3).

En particulier, dans nos simulations numériques, la surface du SRR a été discrétisée en utilisant 1614 éléments triangulaires (contrairement à un élément de forme carrée disponible aussi dans COMSOL, la forme triangulaire est celle qui s'adapte le mieux à la forme en U du SRR) (voir la copie d'écran D.4). Des polynômes d'interpolation d'ordre 2 ont été choisis pour interpoler les solutions en chacun des éléments du maillage à partir de celles calculées aux nœuds de ces éléments (voir le chapitre 4). Afin d'obtenir les autres grandeurs électromagnétiques d'intérêt partout à l'extérieur de la particule (potentiel, champ électrique, EELS...), associées à chacune des densités de charges propres initialement calculées, il nous a été nécessaire de modéliser l'environnement de la particule en plaçant celle-ci dans un parallélépipède

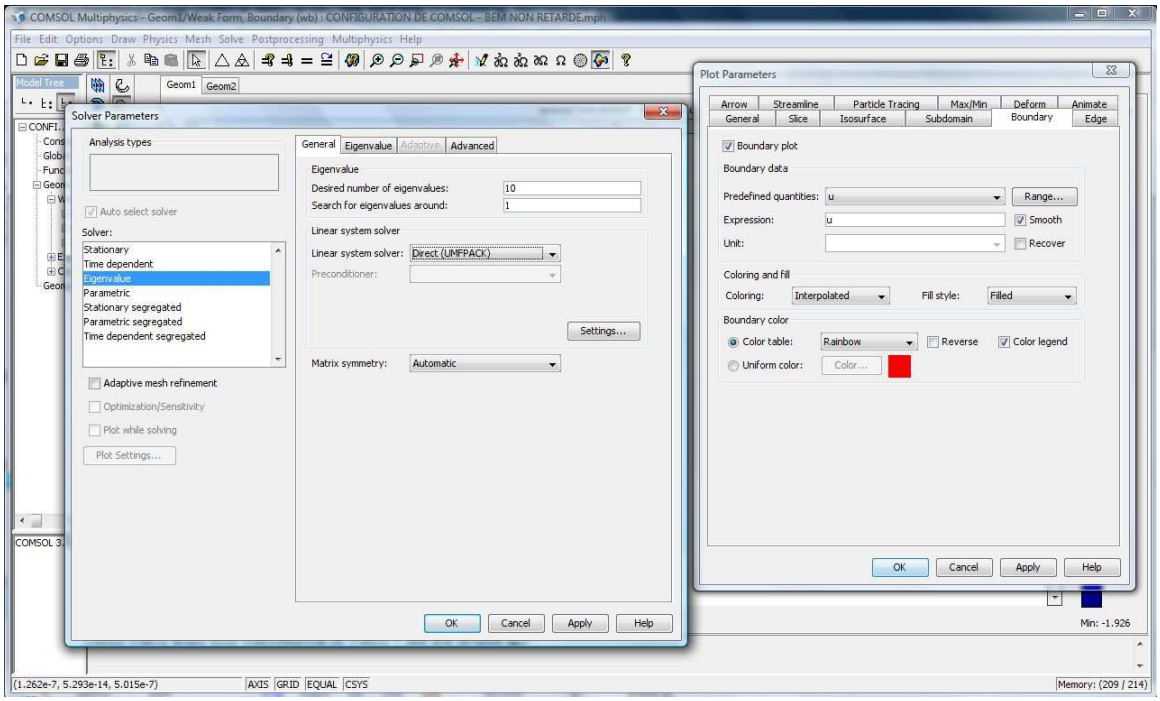


FIGURE D.5 – *Le solveur UMFPACK a été utilisé pour inverser le système d'équations algébrique finalement obtenu à partir de (D.1).*

que nous avons discrétisé en volume en utilisant 13489 éléments tétraédriques. Ces grandeurs d'intérêt, écrites en terme des densités de charges sous forme intégrale, ont simplement été calculées par COMSOL en utilisant une formule de quadrature de Gauss dans une étape de post-traitement (post-processing). Les expressions utilisées, qui ont été démontrées dans ce manuscrit, sont montrées dans la copie d'écran D.2 et rappelées ci-dessous (en oubliant les préfacteurs pour l'EELS et le SNOM)

- ▷ potentiel : $\phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}) = \oint d\boldsymbol{s}\ \dfrac{\sigma^i(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}$
- ▷ champ électrique : $\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}) = -\oint d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s})\dfrac{(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|^3}$
- ▷ EELS : $\Gamma^{\text{eels},i}(\boldsymbol{R}_0,\omega) \propto \left|\oint d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) e^{-i\omega/v s^{\parallel}} K_0\left(\dfrac{\omega|\boldsymbol{R}_0-\boldsymbol{s}^{\perp}|}{v}\right)\right|^2.$

Le signal SNOM peut aussi être déduit des densités de charges propres calculées. Dans le cas où la sonde est orientée suivant un axe Oz (perpendiculairement à la surface de la particule), on a

$$\triangleright \text{ SNOM} : S^{\text{snom},i}(\boldsymbol{R}_0, z, \omega) \propto \left| \oint d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s}) \frac{z - s^{\parallel}}{[|\boldsymbol{R}_0 - \boldsymbol{s}^{\perp}|^2 + (z - s^{\parallel})^2]^{3/2}} \right|^2 ,$$

où $\boldsymbol{R}_0 = (x_0, y_0)$ (position de la sonde) et $\boldsymbol{s} = (\boldsymbol{s}^{\perp}, s^{\parallel})$ est un point à la surface de la particule où, en coordonnées cartésiennes, $\boldsymbol{s}^{\perp} = (x_s, y_s)$ et $s^{\parallel} = z_s$.

Nous avons enfin utilisé le solveur UMFPACK (version 4.2 développée par T. A. Davis) disponible dans COMSOL [3] pour inverser le système d'équations algébrique finalement obtenu à partir de l'équation intégrale (D.1) après discrétisation [voir Eq. (10.9)]. Bien sûr, dans un contexte plus général, d'autres types de solveurs (itératifs ou pas...) peuvent être utilisés selon le problème considéré (symétries, problèmes non linéaires...).

3. Ces routines sont détaillées à l'adresse : **http ://www.cise.ufl.edu/research/sparse/umfpack/**.

Annexe E

Fonction de Green scalaire dans le formalisme de la décomposition modale en présence d'une particule de haute symétrie

---

Nous allons ici utiliser notre formalisme de la décomposition modale et les résultats obtenus dans le chapitre 14 pour déterminer la fonction de Green scalaire associée au potentiel électrostatique en présence d'une interface planaire séparant deux milieux semi-infinis, d'une particule sphérique ou d'une particule cylindrique. Les expressions obtenues pourront ensuite être comparées à celles que nous avions dérivées plus académiquement dans l'annexe C de ce manuscrit où nous avions utilisé l'équation de Poisson pour le potentiel complétée par les équations de continuité des champs électromagnétiques à la traversée de la particule mais sans faire intervenir explicitement les excitations de surface de la particule. Nous utiliserons aussi les résultats obtenus dans le chapitre 14 pour dériver de nouveau différentes expressions de la probabilité de perte d'énergie d'un électron rapide en présence des interfaces précédentes. Tous les calculs seront effectués en prenant en compte à la fois les termes associés aux excitations des plasmons de surface de la particule et les termes associés à l'effet begrenzung. Les autres termes, que nous avions notés Γ^{bulk}, qui sont associés aux excitations des plasmons de volume dans chacun des milieux traversés par l'électron incident pourront éventuellement être ajoutés "à la main" puisqu'il s'agira toujours, quelque soit la forme de la particule considérée, de

$$\Gamma^{\text{bulk}}(\omega) = \sum_{j=1}^{2} \frac{2L_j}{\pi v^2} \Im\left[-\frac{1}{\epsilon_j(\omega)}\right] \ln\left(\frac{q_c v}{\omega}\right), \tag{E.1}$$

où L_j est la longueur totale traversée par l'électron dans le milieu $j = 1, 2$, v est

la vitesse de l'électron et q_c est le moment maximal transféré dans le milieu et qui est en fait imposé par l'angle de collection du spectromètre utilisé dans l'expérience EELS [29].

E.1 Modes propres géométriques pour une interface planaire infinie

Considérons une interface planaire contenue dans le plan xOy séparant deux milieux semi-infinis chacun constitué d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_2(\omega)$ $(z > 0)$ et $\epsilon_1(\omega)$ $(z < 0)$ (voir Fig. E.1).

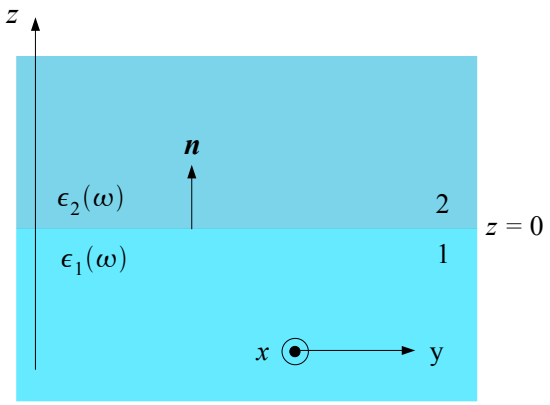


FIGURE E.1 – *Une interface planaire contenue dans le plan xOy séparant deux milieux semi-infinis chacun constitué d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale* $\epsilon_2(\omega)$ *(*$z > 0$*) et* $\epsilon_1(\omega)$ *(*$z < 0$*).*

Les modes propres géométriques sont donnés par l'équation de Fredholm de seconde espèce

$$2\pi\lambda_i\sigma^i(\boldsymbol{s}) = \oint d\boldsymbol{s}' \; F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma^i(\boldsymbol{s}') \tag{E.2}$$

avec

$$F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = -\frac{\boldsymbol{n}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|^3}, \tag{E.3}$$

où les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ sont normalisés entre eux selon la relation de normalisation

$$\oint d\boldsymbol{s} \oint d\boldsymbol{s}' \; \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})\sigma^j(\boldsymbol{s}')^*}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|} = \delta_{ij}. \tag{E.4}$$

Dans le cas d'une interface planaire infinie, le vecteur normal à l'interface $\boldsymbol{n}$ est toujours orthogonal à $(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')$ et donc on a toujours : $F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')=0$. L'équation (E.2) implique alors que toutes les valeurs propres λ_i sont nulles mais ne nous permet pas de déterminer les modes propres $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ correspondants. Cependant, étant donnée la symétrie du problème, on peut supposer qu'ils sont de la forme

$$\sigma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{s}) = A_{\boldsymbol{k}}\; e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s}}, \tag{E.5}$$

où $A_{\boldsymbol{k}}$ est une constante de normalisation, indépendante de $\boldsymbol{s}$, imposée par la relation de normalisation (E.4). La variable discrète générique i a été remplacée ici par la variable continue $\boldsymbol{k}=(k_x,k_y)$ qui est un vecteur d'onde 2D défini à l'interface entre les deux milieux.

Normalisation des modes propres. La normalisation des modes propres, c'est-à-dire la détermination de $A_{\boldsymbol{k}}$, est obtenue en utilisant la relation (E.4) ainsi que l'identité de Weyl

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} = \frac{1}{2\pi}\int \frac{d\boldsymbol{q}}{q}\; e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')}e^{-q|z-z'|}, \tag{E.6}$$

où on a posé $\boldsymbol{r}=(\boldsymbol{R},z)$ et $\boldsymbol{R}=\boldsymbol{s}=(x,y)$. Le développement précédent devient à l'interface (où $z,z'=0$)

$$\frac{1}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|} = \frac{1}{2\pi}\int \frac{d\boldsymbol{q}}{q}\; e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')}. \tag{E.7}$$

En substituant (E.5) et (E.7) dans (E.4) et en utilisant l'identité

$$\int d\boldsymbol{s}\; e^{i(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{s}} = (2\pi)^2\delta(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}), \tag{E.8}$$

on obtient successivement

$$\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}') = \frac{1}{2\pi} A_{\boldsymbol{k}} A^*_{\boldsymbol{k}'} \int d\boldsymbol{s} \int d\boldsymbol{s}' \; e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s}} e^{-i\boldsymbol{k}'\cdot\boldsymbol{s}'} \int \frac{d\boldsymbol{q}}{q} \; e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')} \tag{E.9}$$

$$= \frac{1}{2\pi} A_{\boldsymbol{k}} A^*_{\boldsymbol{k}'} \int \frac{d\boldsymbol{q}}{q} \int d\boldsymbol{s} \; e^{j(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{s}} \int d\boldsymbol{s}' \; e^{-j(\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{s}'}$$

$$= \frac{1}{2\pi} A_{\boldsymbol{k}} A^*_{\boldsymbol{k}'} \int \frac{d\boldsymbol{q}}{q} \; (2\pi)^2 \delta(\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q})(2\pi)^2 \delta(\boldsymbol{k}'+\boldsymbol{q})$$

$$= \frac{(2\pi)^3}{k} A_{\boldsymbol{k}} A^*_{\boldsymbol{k}'} \delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'), \tag{E.10}$$

c'est-à-dire que $A_{\boldsymbol{k}} = \dfrac{\sqrt{k}}{(2\pi)^{3/2}}$ et finalement

$$\text{pour une interface planaire infinie : } \begin{cases} \lambda_i = 0 \\ \sigma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{s}) = \dfrac{\sqrt{k}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s}}. \end{cases} \tag{E.11}$$

E.2 Fonction de Green scalaire pour une interface planaire infinie

On a montré dans la section 14.1 que la fonction de Green scalaire pour le potentiel en présence de la surface d'une particule (ici la "particule" est assimilée au milieu 1) peut s'écrire formellement en terme des potentiels créés par $\sigma^i(\boldsymbol{s})$

$$G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \frac{1}{\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)} \sum_i \left[\frac{p(1+p\lambda_i)}{\lambda(\omega)-\lambda_i}\right] \phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}) \phi^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}')^*, \tag{E.12}$$

où

$$p = \begin{cases} 1 & \text{si } \boldsymbol{r}' \in \text{milieu extérieur } (\epsilon_2) \\ -1 & \text{si } \boldsymbol{r}' \in \text{milieu intérieur } (\epsilon_1) \end{cases} \tag{E.13}$$

et

$$\lambda(\omega) = \frac{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}. \tag{E.14}$$

Le potentiel électrostatique qui apparaît dans (E.12) est déterminé à partir de la densité de charges propre à l'interface entre les deux milieux

$$\phi_{\boldsymbol{k}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}. \tag{E.15}$$

L'interface étant invariante par translation, on peut de nouveau utiliser le développement de Weyl pour exprimer le potentiel avec

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} = \frac{1}{2\pi}\int \frac{d\boldsymbol{q}}{q}\ e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')}e^{-q|z-z'|}, \tag{E.16}$$

où $\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{R}, z)$. Lorsque $\boldsymbol{r}'$ est sur l'interface : $\boldsymbol{r}' = \boldsymbol{s} = (\boldsymbol{s}, z' = 0)$, le développement précédent devient

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|} = \frac{1}{2\pi}\int \frac{d\boldsymbol{q}}{q}\ e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{s})}e^{-q|z|}. \tag{E.17}$$

En substituant l'expression de $\sigma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{s})$ et le développement (E.17) dans (E.25), on obtient

$$\phi_{\boldsymbol{k}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{2\pi}\begin{cases} \displaystyle\int d\boldsymbol{s}\ \frac{\sqrt{k}}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s}}\int \frac{d\boldsymbol{q}}{q}\ e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{s})}e^{-qz} & \text{si } z>0 \\ \displaystyle\int d\boldsymbol{s}\ \frac{\sqrt{k}}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s}}\int \frac{d\boldsymbol{q}}{q}\ e^{i\boldsymbol{q}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{s})}e^{qz} & \text{si } z<0, \end{cases} \tag{E.18}$$

ce qui devient en utilisant la relation $\displaystyle\int d\boldsymbol{s}\ e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})\cdot\boldsymbol{s}} = (2\pi)^2\delta(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{q})$

$$\boxed{\phi_{\boldsymbol{k}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{2\pi k}}\ e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\ e^{-kz} & \text{si } z>0 \\ \dfrac{1}{\sqrt{2\pi k}}\ e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\ e^{kz} & \text{si } z<0. \end{cases}} \tag{E.19}$$

En substituant maintenant (E.19) dans (E.12) avec $p = 1$ et $\epsilon(\boldsymbol{r}', \omega) = \epsilon_2$ lorsque $z' > 0$ ou $p = -1$ et $\epsilon(\boldsymbol{r}', \omega) = \epsilon_1$ lorsque $z' < 0$, et en utilisant (E.14), on obtient la fonction de Green scalaire en présence de l'interface planaire

$$G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \int \frac{d\boldsymbol{k}}{k}\ e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')}\ \tilde{G}^{\text{bound}}(k, z, k, z', \omega) \tag{E.20}$$

avec

$$\tilde{G}^{\text{bound}}(k,z,k,z',\omega) = \frac{1}{2\pi}\begin{cases} \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)}\dfrac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}\, e^{-k(z+z')} & \text{si } z,z'>0 \\ -\dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)}\dfrac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}\, e^{k(z+z')} & \text{si } z,z'<0 \\ \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)}\dfrac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}\, e^{k(z-z')} & \text{si } z<0,z'>0 \\ -\dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)}\dfrac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}\, e^{-k(z-z')} & \text{si } z>0,z'<0, \end{cases} \tag{E.21}$$

que l'on peut encore écrire sous la forme

$$\tilde{G}^{\text{bound}}(k,z,k,z',\omega) = \frac{1}{2\pi}\begin{cases} \left[g_0(\omega)-\dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right] e^{-k(z+z')} & \text{si } z,z'>0 \\ \left[g_0(\omega)-\dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)}\right] e^{k(z+z')} & \text{si } z,z'<0 \\ \left[g_0(\omega)-\dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right] e^{k(z-z')} & \text{si } z<0,z'>0 \\ \left[g_0(\omega)-\dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)}\right] e^{-k(z-z')} & \text{si } z>0,z'<0, \end{cases} \tag{E.22}$$

où on a posé

$$g_0(\omega) = \frac{2}{\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)}. \tag{E.23}$$

E.3 Dyade de Green pour une interface planaire infinie

On a montré dans la section 14.2 que la dyade de Green (non retardée) pour le champ électrique peut s'écrire formellement en terme des champs électriques créés

par $\sigma^i(\boldsymbol{s})$

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)=\frac{1}{4\pi\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega)}\frac{1}{\omega^2}\sum_i\frac{p(1+p\lambda_i)}{\lambda(\omega)-\lambda_i}\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})\otimes\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r}')^*. \quad \text{(E.24)}$$

Le champ électrique qui apparaît dans (E.24) est déterminé à partir du potentiel électrostatique

$$\boldsymbol{E}^{\text{bound},i}(\boldsymbol{r})=-\nabla\phi^{\text{bound,i}}(\boldsymbol{r}), \quad \text{(E.25)}$$

c'est-à-dire en utilisant les expressions (E.19)

$$\boldsymbol{E}_{\boldsymbol{k}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r})=\begin{cases}-\dfrac{1}{\sqrt{2\pi k}}\left[ik_x\hat{\boldsymbol{x}}+ik_y\hat{\boldsymbol{y}}-k\hat{\boldsymbol{z}}\right]e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\;e^{-kz} & \text{si } z>0\\[2ex] -\dfrac{1}{\sqrt{2\pi k}}\left[ik_x\hat{\boldsymbol{x}}+ik_y\hat{\boldsymbol{y}}+k\hat{\boldsymbol{z}}\right]e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}}\;e^{kz} & \text{si } z<0.\end{cases} \quad \text{(E.26)}$$

Nous allons considérer maintenant le cas où à la fois z et z' sont dans le milieu 2 ($z,z'>0$ et $p=1$). La dyade de Green peut s'écrire aussi sous forme matricielle en explicitant les composantes du champ électrique à partir de (E.26) (les indices "bound" et "k" pour le champ électrique sont désormais omis pour ne pas alourdir les expressions)

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega)=$$

$$\frac{1}{4\pi\omega^2}\frac{1}{\epsilon_2}\left(\frac{\epsilon_2-\epsilon_1}{\epsilon_2+\epsilon_1}\right)\int d\boldsymbol{k}\begin{pmatrix}E_{\boldsymbol{k},x}(\boldsymbol{r})E_{\boldsymbol{k},x}(\boldsymbol{r}')^* & E_{\boldsymbol{k},x}(\boldsymbol{r})E_{\boldsymbol{k},y}(\boldsymbol{r}')^* & E_{\boldsymbol{k},x}(\boldsymbol{r})E_{\boldsymbol{k},z}(\boldsymbol{r}')^*\\ E_{\boldsymbol{k},y}(\boldsymbol{r})E_{\boldsymbol{k},x}(\boldsymbol{r}')^* & E_{\boldsymbol{k},y}(\boldsymbol{r})E_{\boldsymbol{k},y}(\boldsymbol{r}')^* & E_{\boldsymbol{k},y}(\boldsymbol{r})E_{\boldsymbol{k},z}(\boldsymbol{r}')^*\\ E_{\boldsymbol{k},z}(\boldsymbol{r})E_{\boldsymbol{k},x}(\boldsymbol{r}')^* & E_{\boldsymbol{k},z}(\boldsymbol{r})E_{\boldsymbol{k},y}(\boldsymbol{r}')^* & E_{\boldsymbol{k},z}(\boldsymbol{r})E_{\boldsymbol{k},z}(\boldsymbol{r}')^*\end{pmatrix}\text{ si } z,z'>0. \quad \text{(E.27)}$$

En utilisant les expressions des composantes du champ électrique données par (E.26), on obtient finalement

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) =$$

$$\frac{1}{4\pi\omega^2}\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\left[\frac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}\right]\int\frac{d\boldsymbol{k}}{2\pi k}\begin{pmatrix} k_x^2 & k_xk_y & -ik_xk \\ k_xk_y & k_y^2 & -ik_yk \\ ik_xk & ik_yk & k^2 \end{pmatrix} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')}\, e^{-k(z+z')} \text{ si } z,z'>0. \tag{E.28}$$

Par une démonstration analogue, on trouve l'expression de la dyade de Green dans les autres domaines

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) =$$

$$-\frac{1}{4\pi\omega^2}\frac{1}{\epsilon_1(\omega)}\left[\frac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}\right]\int\frac{d\boldsymbol{k}}{2\pi k}\begin{pmatrix} k_x^2 & k_xk_y & ik_xk \\ k_xk_y & k_y^2 & ik_yk \\ -ik_xk & -ik_yk & k^2 \end{pmatrix} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')}\, e^{k(z+z')} \text{ si } z,z'<0, \tag{E.29}$$

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) =$$

$$-\frac{1}{4\pi\omega^2}\frac{1}{\epsilon_1(\omega)}\left[\frac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}\right]\int\frac{d\boldsymbol{k}}{2\pi k}\begin{pmatrix} k_x^2 & k_xk_y & ik_xk \\ k_xk_y & k_y^2 & ik_yk \\ ik_xk & ik_yk & -k^2 \end{pmatrix} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')}\, e^{-k(z-z')} \text{ si } z>0 \text{ et } z'<0 \tag{E.30}$$

et

$$\overleftrightarrow{\boldsymbol{W}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) =$$

$$\frac{1}{4\pi\omega^2}\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\left[\frac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)}\right]\int\frac{d\boldsymbol{k}}{2\pi k}\begin{pmatrix} k_x^2 & k_xk_y & -ik_xk \\ k_xk_y & k_y^2 & -ik_yk \\ -ik_xk & -ik_yk & -k^2 \end{pmatrix} e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')}\, e^{k(z-z')} \text{ si } z<0 \text{ et } z'>0. \tag{E.31}$$

E.4 Modes propres géométriques pour une interface sphérique

Considérons ici une particule de forme sphérique de rayon R constituée d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongée dans un milieu également homogène, infini et de permittivité $\epsilon_2(\omega)$ (voir Fig. E.2).

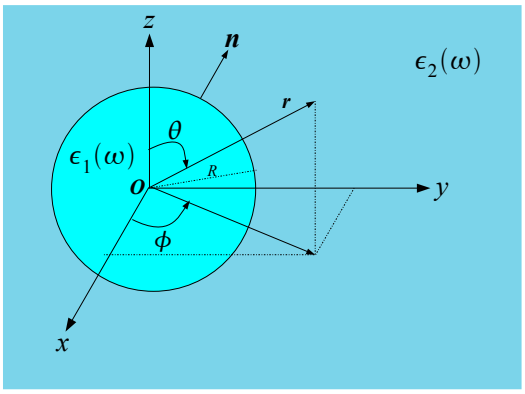


FIGURE E.2 – *Une sphère de rayon R constituée d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ est plongée dans un milieu également homogène, infini et de permittivité $\epsilon_2(\omega)$. Les variables (r, θ, ϕ) sont utilisées pour repérer un point $\boldsymbol{r}$ de l'espace en coordonnées sphériques.*

En raison de la symétrie sphérique de la particule, nous allons utiliser une base d'harmoniques sphériques pour exprimer les différentes quantités qui interviennent dans le calcul de la fonction de Green scalaire. Pour une interface sphérique, il est par ailleurs facile d'obtenir l'expression de $F(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{s}')$ en utilisant, par exemple, les coordonnées cartésiennes

$$F(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{s}') = -\frac{\boldsymbol{n} \cdot (\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}')}{|\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}'|^3} = -\frac{1}{2R|\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}'|}. \tag{E.32}$$

De plus, toujours en raison de la symétrie sphérique du problème, nous cherchons les solutions de (E.2) sous la forme d'une harmonique sphérique

$$\sigma_{lm}(\boldsymbol{s}) = A_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi), \tag{E.33}$$

où $Y_{lm}(\theta, \phi)$ est une harmonique sphérique et A_{lm} est une constante de normalisation, indépendante de θ et ϕ, imposée par la relation de normalisation (E.4). La variable

discrète générique i a maintenant été remplacée par le couple (l,m) adapté pour décrire les différents modes propres à la surface de la sphère, avec $-\infty < l \ < +\infty$ et $-l \leq m \leq l$.

Normalisation des modes propres. La normalisation des modes propres, c'est-à-dire la détermination de A_{lm}, est obtenue en utilisant la relation de normalisation (E.4) et le développement de $1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ en harmoniques sphériques [38]

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_{lm}(\theta,\phi)Y_{lm}^*(\theta',\phi'), \tag{E.34}$$

où on a utilisé les notations $r_< = \min(r,r')$ et $r_> = \max(r,r')$. Lorsqu'à la fois $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{r}'$ sont sur la sphère ($\boldsymbol{r}=\boldsymbol{s}$ et $\boldsymbol{r}'=\boldsymbol{s}'$), le développement précédent devient

$$\frac{1}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{R(2l+1)} Y_{lm}(\theta,\phi)Y_{lm}^*(\theta',\phi'). \tag{E.35}$$

En substituant (E.35) et (E.55) dans (E.4) et en utilisant la relation de normalisation entre les harmoniques sphériques [38]

$$\int_0^{\pi} d\theta' \sin\theta' \int_0^{2\pi} d\phi' \ Y_{lm}(\theta',\phi')Y_{l'm'}^*(\theta',\phi') = \delta_{ll'}\delta_{mm'}, \tag{E.36}$$

on obtient successivement, avec $d\boldsymbol{s} = R^2\sin\theta d\theta d\phi$

$$\begin{aligned}
\delta_{l'l''}\delta_{m'm''} &= \int_0^{\pi} d\theta \ R^2\sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta' \ R^2\sin\theta' \int_0^{2\pi} d\phi' \qquad (E.37)\\
&\quad \times \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{R(2l+1)} Y_{lm}(\theta,\phi)Y_{lm}^*(\theta',\phi')Y_{l'm'}^*(\theta,\phi)Y_{l''m''}(\theta',\phi')A_{l'm'}^*A_{l''m''}\\
&= 4\pi R^3 \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{1}{2l+1} A_{l'm'}^*A_{l''m''}\delta_{ll''}\delta_{mm''}\delta_{ll'}\delta_{mm'}\\
&= 4\pi R^3 \delta_{l'l''}\delta_{m'm''}\frac{1}{2l''+1}A_{l'm'}^*A_{l''m''}, \qquad (E.38)
\end{aligned}$$

c'est-à-dire que $A_{lm} = \sqrt{\dfrac{2l+1}{4\pi R^3}}$ et finalement

$$\sigma_{lm}(\boldsymbol{s}) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi R^3}} Y_{lm}(\theta,\phi). \tag{E.39}$$

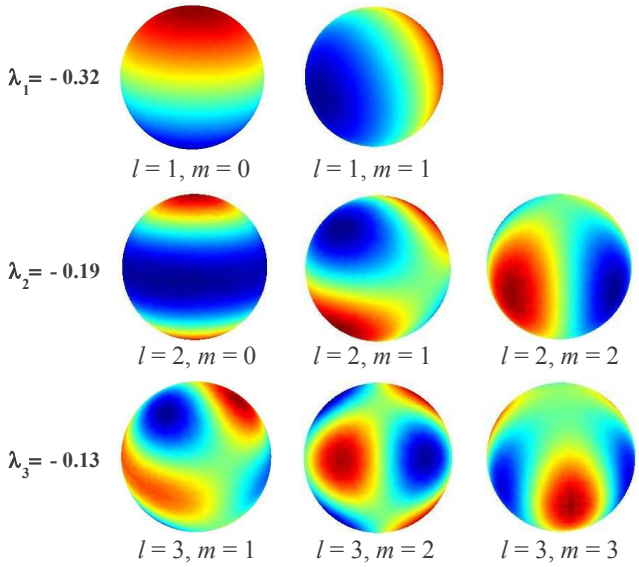


FIGURE E.3 – *Modes propres géométriques $\sigma_{lm}(\boldsymbol{s})$ calculés avec COMSOL à partir de (E.2) en utilisant le BEM non retardé, pour une sphère de rayon unité, pour les modes $l = 1$, $l = 2$ et $l = 3$ et pour quelques valeurs du nombre azimutal m. La distribution spatiale des $\sigma_{lm}(\boldsymbol{s})$ est compatible avec celle des harmoniques sphériques. Par ailleurs, les valeurs propres λ_l calculées sont très proches des valeurs exactes données par $\lambda_l = -1/(2l+1)$.*

Détermination des valeurs propres. Nous pouvons maintenant utiliser l'équation (E.2) pour obtenir les valeurs propres λ_{lm} associées à $\sigma_{lm}(\boldsymbol{s})$. En substituant le développement (E.35) dans (E.32) afin d'exprimer $F(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{s}')$ en terme des harmoniques sphériques puis (E.39) dans (E.2), on obtient successivement

$$\begin{aligned} 2\pi\lambda_{lm}Y_{lm}(\theta,\phi) &= -2\pi\sum_{l'=0}^{\infty}\sum_{m'=-l'}^{l'}\frac{1}{2l'+1}Y_{l'm'}(\theta,\phi) \qquad \text{(E.40)}\\ &\qquad\qquad \times\int_0^{\pi}d\theta'\sin\theta'\int_0^{2\pi}d\phi'\; Y_{lm}(\theta',\phi')Y^*_{l'm'}(\theta',\phi')\\ &= -2\pi\sum_{l'=0}^{\infty}\sum_{m'=-l'}^{l'}\frac{1}{2l'+1}Y_{l'm'}(\theta,\phi)\delta_{ll'}\delta_{mm'}\\ &= -\frac{2\pi}{2l+1}Y_{lm}(\theta,\phi), \qquad \text{(E.41)} \end{aligned}$$

c'est-à-dire que

$$\lambda_{lm} = -\frac{1}{2l+1} = \lambda_l \qquad \text{(E.42)}$$

et finalement

$$\text{pour une interface sphérique : } \begin{cases} \lambda_l = -\dfrac{1}{2l+1} \\ \sigma_{lm}(R,\theta,\phi) = \sqrt{\dfrac{2l+1}{4\pi R^3}}\ Y_{lm}(\theta,\phi). \end{cases} \tag{E.43}$$

La distribution spatiale des modes propres géométriques est représentée en figure E.2.

E.5 Fonction de Green scalaire pour une interface sphérique

Le potentiel électrostatique qui apparaît dans (E.12) est déterminé à partir de la densité de charges propre à la surface de la sphère

$$\phi_{lm}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma_{lm}(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}. \tag{E.44}$$

En raison de la symétrie sphérique de la particule, on peut utiliser de nouveau le développement en harmoniques sphériques de $1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ pour exprimer le potentiel

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|} = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1}\frac{r_<^l}{r_>^{l+1}} Y_{lm}(\theta,\phi)Y_{lm}^*(\theta',\phi') \tag{E.45}$$

En substituant l'expression de $\sigma_{lm}(R,\theta,\phi)$ et celle du développement en harmoniques sphériques de $1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|$ dans les différentes régions $r > R$ et $r < R$ (où $R = |\boldsymbol{s}|$) dans (E.44), puis en utilisant de nouveau la relation de normalisation entre les harmoniques sphériques (E.36), on obtient

$$\boxed{\phi_{lm}^{\text{bound}}(r,\theta,\phi) = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{4\pi}{2l+1}}\ \dfrac{R^{\frac{2l+1}{2}}}{r^{l+1}} Y_{lm}(\theta,\phi) & \text{si } r > R \\ \\ \sqrt{\dfrac{4\pi}{2l+1}}\ \dfrac{r^{l}}{R^{\frac{2l+1}{2}}} Y_{lm}(\theta,\phi) & \text{si } r < R. \end{cases}} \tag{E.46}$$

En substituant maintenant (E.46) dans (E.12) avec $p = 1$ et $\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega) = \epsilon_2(\omega)$ lorsque $r' > R$ ou $p = -1$ et $\epsilon(\boldsymbol{r}',\omega) = \epsilon_1(\omega)$ lorsque $r' < R$ et en faisant attention

à bien choisir l'expression du potentiel suivant la région considérée ($r, r' < R$ et/ou $r, r' > R$) et enfin en utilisant le fait que $\lambda_{lm} = -1/(2l+1)$ et (E.14), on obtient

$$G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \frac{4\pi}{2l+1} \tilde{G}_l^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) Y_{lm}(\theta, \phi) Y_{lm}^*(\theta', \phi'), \tag{E.47}$$

où

$$\tilde{G}_l^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \begin{cases} \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)} \dfrac{l[\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1(\omega)]}{l\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)(l+1)} \dfrac{r^l}{r'^{l+1}} & \text{si } r < R \text{ et } r' > R \\ \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)} \dfrac{l[\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1(\omega)]}{l\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)(l+1)} \dfrac{R^{2l+1}}{(r\ r')^{l+1}} & \text{si } r > R \text{ et } r' > R \\ -\dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)} \dfrac{(l+1)[\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1(\omega)]}{l\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)(l+1)} \dfrac{(r\ r')^l}{R^{2l+1}}, & \text{si } r < R \text{ et } r' < R \\ -\dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)} \dfrac{(l+1)[\epsilon_2(\omega) - \epsilon_1(\omega)]}{l\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)(l+1)} \dfrac{r'^l}{r^{l+1}} & \text{si } r > R \text{ et } r' < R, \end{cases} \tag{E.48}$$

que l'on peut encore écrire sous la forme

$$\tilde{G}_l^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \begin{cases} \left[g_l(\omega) - \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)} \right] \dfrac{r^l}{r'^{l+1}} & \text{si } r < R \text{ et } r' > R \\ \left[g_l(\omega) - \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)} \right] \dfrac{R^{2l+1}}{(r\ r')^{l+1}} & \text{si } r > R \text{ et } r' > R \\ \left[g_l(\omega) - \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)} \right] \dfrac{(r\ r')^l}{R^{2l+1}} & \text{si } r < R \text{ et } r' < R \\ \left[g_l(\omega) - \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)} \right] \dfrac{r'^l}{r^{l+1}} & \text{si } r > R \text{ et } r' < R, \end{cases} \tag{E.49}$$

où on a posé

$$g_l(\omega) = \frac{2l+1}{l\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)(l+1)} = \frac{2}{\epsilon_1(\omega)(1+\lambda_{lm}) + \epsilon_2(\omega)(1-\lambda_{lm})}. \tag{E.50}$$

E.6 Modes propres géométriques pour une interface cylindrique

Considérons ici une particule de forme cylindrique d'axe Oz infini, de rayon R, constituée d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongée dans un milieu également homogène, infini et de permittivité $\epsilon_2(\omega)$ (voir Fig. E.4).

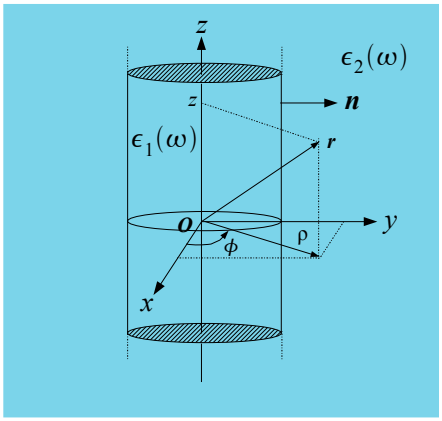


FIGURE E.4 – *Un cylindre de rayon R et d'axe Oz infini constitué d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongé dans un milieu également homogène, infini et de permittivité $\epsilon_2(\omega)$. Les variables (ρ, ϕ, z) sont utilisées pour repérer un point $\boldsymbol{r}$ de l'espace en coordonnées cylindriques.*

En raison de la symétrie cylindrique de la particule, nous allons utiliser une base de fonctions de Bessel pour exprimer les différentes quantités qui interviennent dans le calcul de la fonction de Green scalaire. Contrairement au cas d'une interface sphérique, il est plus facile ici d'obtenir l'expression de $F(\boldsymbol{s}, \boldsymbol{s}')$ en calculant directement la dérivée normale de $1/|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$ exprimé en terme des fonctions de Bessel

$$\frac{1}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dq\, e^{iq(z-z')} \sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')} I_m(q\rho_<) K_m(q\rho_>), \tag{E.51}$$

où $\boldsymbol{r} = (\rho, \phi, z)$ et où les notations $\rho_< = \min(\rho, \rho')$ et $\rho_> = \max(\rho, \rho')$ ont été utili-

sées.

La dérivée normale de $1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ est discontinue à la traversée du cylindre, plus précisément (et plus généralement) [29]

$$\lim_{t\to 0^+} \boldsymbol{n}\cdot\nabla\frac{1}{|\boldsymbol{s}\pm\boldsymbol{n}t-\boldsymbol{s}'|} = F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\mp 2\pi\delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'). \tag{E.52}$$

L'expression de F peut donc s'obtenir formellement en additionnant les deux dérivées normales calculées infiniment proche en dessus et en dessous de la surface du cylindre [1], c'est-à-dire en utilisant

$$F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = \frac{1}{2}\left\{\lim_{\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{s}^+}\boldsymbol{n}\cdot\nabla\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}'|} + \lim_{\boldsymbol{r}\to\boldsymbol{s}^-}\boldsymbol{n}\cdot\nabla\frac{1}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}'|}\right\}, \tag{E.53}$$

où dans le cas d'une interface cylindrique, la dérivée normale s'obtient simplement en dérivant par rapport à ρ. En substituant (E.51) dans (E.53) et en utilisant la relation du Wronskien [38] : $I'_m(qR)K_m(qR) - I_m(qR)K'_m(qR) = 1/qR$, on trouve aisément

$$F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') = \frac{1}{2\pi R}\int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{iq(z-z')}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')}\;\frac{I'_m(qR)K_m(qR)+I_m(qR)K'_m(qR)}{I'_m(qR)K_m(qR)-I_m(qR)K'_m(qR)}. \tag{E.54}$$

Par ailleurs, toujours en raison de la symétrie cylindrique du problème, nous cherchons les solutions de (E.2) sous la forme

$$\sigma_{qm}(\boldsymbol{s}) = A_{qm}e^{iqz}e^{im\phi}, \tag{E.55}$$

où A_{qm} est une constante de normalisation indépendante de ρ, z et ϕ mais imposée par la relation de normalisation (E.4).

Normalisation des modes propres. La normalisation des modes propres, c'est-à-dire la détermination de A_{qm}, est obtenue en utilisant (E.4) et le développement (E.51) de $1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ lorsqu'à la fois $\boldsymbol{r}$ et $\boldsymbol{r}'$ sont sur la surface du cylindre

$$\frac{1}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|} = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dq\; e^{iq(z-z')}\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{im(\phi-\phi')}I_m(qR)K_m(qR). \tag{E.56}$$

1. Bien sûr, cette méthode peut s'appliquer aussi dans le cas d'une sphère.

En substituant maintenant (E.55) et (E.56) dans la relation de normalisation (E.4), avec $d\boldsymbol{s} = R\ dz\ d\phi$ et en utilisant les relations

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dz\ e^{i(q-q')z} = 2\pi\delta(q-q') \text{ et } \int_0^{2\pi} d\phi\ e^{i(m-m')\phi} = 2\pi\delta_{mm'},$$

on obtient, après quelques calculs

$$A_{qm} = \frac{\sqrt{\pi}}{(2\pi)^2 R\sqrt{I_m(qR)K_m(qR)}} \tag{E.57}$$

et donc

$$\sigma_{qm}(\boldsymbol{s}) = \frac{\sqrt{\pi}\ e^{iqz}e^{im\phi}}{(2\pi)^2 R\sqrt{I_m(qR)K_m(qR)}}. \tag{E.58}$$

Détermination des valeurs propres. Nous pouvons maintenant utiliser l'équation (E.2) pour obtenir les valeurs propres λ_{qm} associées à $\sigma_{qm}(\boldsymbol{s})$. En substituant le développement (E.54) ainsi que (E.58) dans (E.2), on obtient sans trop de difficultés

$$\lambda_{qm} = \frac{I'_m(qR)K_m(qR) + I_m(qR)K'_m(qR)}{I'_m(qR)K_m(qR) - I_m(qR)K'_m(qR)} \tag{E.59}$$

et finalement

pour une interface cylindrique : $\begin{cases} \lambda_{qm} = \dfrac{I'_m(qR)K_m(qR) + I_m(qR)K'_m(qR)}{I'_m(qR)K_m(qR) - I_m(qR)K'_m(qR)} \\ \\ \sigma_{qm}(R,z,\phi) = \dfrac{\sqrt{\pi}}{(2\pi)^2 R\sqrt{I_m(qR)K_m(qR)}} e^{iqz}e^{im\phi}. \end{cases}$ (E.60)

E.7 Fonction de Green scalaire pour une interface cylindrique

Le potentiel électrostatique qui apparaît dans (E.12) est déterminé à partir de la densité de charges propre à la surface du cylindre

$$\phi_{qm}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}) = \int d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma_{qm}(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|}. \tag{E.61}$$

En raison de la symétrie cylindrique de la particule, on peut utiliser de nouveau le développement (E.51) de $1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|$ écrit en terme des fonctions de Bessel pour exprimer le potentiel. En substituant (E.58) et l'expression de $1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|$ écrite en terme des fonctions de Bessel dans les différentes régions $\rho > R$ et $\rho < R$ dans (E.44), on obtient, avec $\boldsymbol{r} = (\rho, \phi, z)$

$$\boxed{\phi_{qm}^{\text{bound}}(\rho, z, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi I_m(qR)K_m(qR)}} \begin{cases} I_m(qR)K_m(q\rho)e^{iqz}e^{im\phi} & \text{si } \rho > R \\ \\ K_m(qR)I_m(q\rho)e^{iqz}e^{im\phi} & \text{si } \rho < R. \end{cases}} \tag{E.62}$$

En substituant (E.62) dans (E.12) avec $p = 1$ et $\epsilon(\boldsymbol{r}', \omega) = \epsilon_2(\omega)$ lorsque $\rho' > R$ ou $p = -1$ et $\epsilon(\boldsymbol{r}', \omega) = \epsilon_1(\omega)$ lorsque $\rho' < R$ et en faisant attention à bien choisir l'expression du potentiel suivant la région considérée ($\rho, \rho' < R$ et/ou $\rho, \rho' > R$) et enfin en utilisant (E.60) et (E.14), on obtient

$$G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dq\ e^{iq(z-z')} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} e^{im(\phi-\phi')}\tilde{G}_m^{\text{bound}}(\rho, \rho', q, \omega) \tag{E.63}$$

avec

$$\tilde{G}_m^{\text{bound}}(\rho, \rho', q, \omega) = \begin{cases} \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)} \dfrac{I'_m(qR)I_m(qR)K_m(q\rho)K_m(q\rho')[\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)]}{\epsilon_1(\omega)I'_m(qR)K_m(qR) - \epsilon_2(\omega)I_m(qR)K'_m(qR)} & \text{si } \rho, \rho' > R \\ \\ \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)} \dfrac{K'_m(qR)K_m(qR)I_m(q\rho)I_m(q\rho')[\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)]}{\epsilon_1(\omega)I'_m(qR)K_m(qR) - \epsilon_2(\omega)I_m(qR)K'_m(qR)} & \text{si } \rho, \rho' < R \\ \\ \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)} \dfrac{I'_m(qR)K_m(qR)I_m(q\rho)K_m(q\rho')[\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)]}{\epsilon_1(\omega)I'_m(qR)K_m(qR) - \epsilon_2(\omega)I_m(qR)K'_m(qR)} & \text{si } \rho < R \text{ et } \rho' > R \\ \\ \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)} \dfrac{I_m(qR)K'_m(qR)K_m(q\rho)I_m(q\rho')[\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)]}{\epsilon_1(\omega)I'_m(qR)K_m(qR) - \epsilon_2(\omega)I_m(qR)K'_m(qR)} & \text{si } \rho > R \text{ et } \rho' < R, \end{cases} \tag{E.64}$$

que l'on peut encore écrire sous la forme

$$\tilde{G}_m^{\text{bound}}(\rho,\rho',q,\omega) = \begin{cases} \dfrac{I_m(qR)}{K_m(qR)} K_m(q\rho)K_m(q\rho')\left[g_m(\omega) - \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right] & \text{si } \rho,\rho' > R \\ \dfrac{K_m(qR)}{I_m(qR)} I_m(q\rho)I_m(q\rho')\left[g_m(\omega) - \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)}\right] & \text{si } \rho,\rho' < R \\ I_m(q\rho)K_m(q\rho')\left[g_m(\omega) - \dfrac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right] & \text{si } \rho < R \text{ et } \rho' > R \\ K_m(q\rho)I_m(q\rho')\left[g_m(\omega) - \dfrac{1}{\epsilon_1(\omega)}\right] & \text{si } \rho > R \text{ et } \rho' < R, \end{cases} \tag{E.65}$$

où on a posé

$$g_m(\omega) = \frac{I'_m(qR)K_m(qR) - I_m(qR)K'_m(qR)}{\epsilon_1(\omega)I'_m(qR)K_m(qR) - \epsilon_2(\omega)I_m(qR)K'_m(qR)} \tag{E.66}$$

$$= \frac{2}{\epsilon_1(\omega)(1+\lambda_{qm}) + \epsilon_2(\omega)(1-\lambda_{qm})} \tag{E.67}$$

$$= \frac{1}{x\Delta_m} \tag{E.68}$$

avec $x = qR$ et $\Delta_m = \epsilon_1(\omega)I'_m(qR)K_m(qR) - \epsilon_2(\omega)I_m(qR)K'_m(qR)$ [52]. L'égalité de (E.68) a été obtenue en utilisant la relation du Wronskien dérivée dans [38] : $I'_m(x)K_m(x) - I_m(x)K'_m(x) = 1/x$.

Notons, que les fonctions de Green que nous avons obtenues ici pour des interfaces planaire, sphérique ou cylindrique en les exprimant explicitement écrites en terme des excitations de surface de la particule considérée, sont compatibles avec celles que nous avions obtenues par une méthode plus académique dans l'annexe C [2].

2. Il faut cependant faire attention en comparant les expressions obtenues ici et celles que nous avons obtenues dans l'annexe C. En effet, il s'agit ici de la fonction de Green due à la présence de l'interface seulement, alors que dans l'annexe C, il s'agit de la fonction de Green totale. Il est cependant facile d'obtenir la fonction de Green totale à partir des expressions précédentes : il suffit simplement d'ajouter la contribution : $1/\epsilon_\mu(\omega)|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$, avec $\mu = 1$ si $\boldsymbol{r}'$ est dans le milieu 1 et $\mu = 2$ si $\boldsymbol{r}'$ est dans le milieu 2 et en exprimant $1/|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|$ dans la base des fonctions adaptées à la symétrie de la particule (ondes planes, harmoniques sphériques, fonctions de Bessel...)

Annexe F

Calculs analytiques de l'EELS et du SNOM dans le formalisme de la décomposition modale

---

On se propose ici d'utiliser les formules (16.1) et (16.17) (pour l'EELS) ainsi que l'expression (16.23) (pour le SNOM) écrites en terme des excitations de surface de la particule pour dériver les expressions de l'EELS et du SNOM en présence d'une interface planaire infinie ou d'une particule sphérique. La comparaison des expressions obtenues avec celles données dans la littérature nous permettra finalement de se rassurer sur la validité de notre formalisme. Afin de simplifier les démonstrations, les calculs pour l'EELS seront effectués dans le cas particulier où la trajectoire de l'électron incident est non pénétrante mais avec prise en compte de l'effet begrenzung.

F.1 Calculs analytiques de l'EELS en présence d'une particule de haute symétrie

F.1.1 EELS en présence d'une interface planaire infinie

Formulation en σ. Nous allons utiliser ici la formulation (16.17) écrite en terme des densités de charges propres $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ pour dériver la probabilité de perte d'énergie par une unité de longueur d'un électron rapide qui se propage avec une vitesse $\boldsymbol{v}$ constante dans un milieu homogène semi-infini de permittivité diélectrique locale $\epsilon_2(\omega)$ à une distance b fixe d'un autre milieu également homogène, semi-infini et de permittivité $\epsilon_1(\omega)$. On supposera que l'interface qui sépare les deux milieux est contenue dans le plan xOy (voir Fig. F.1). On supposera de plus que la densité vo-

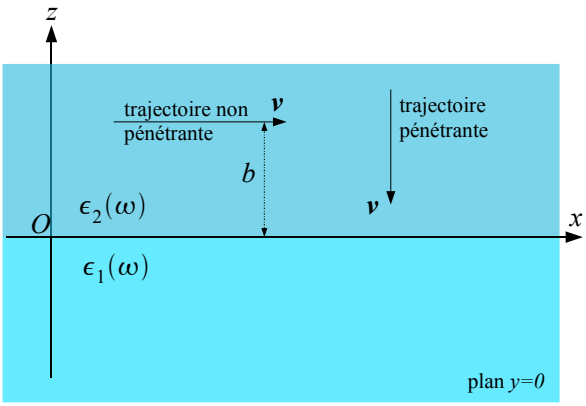


FIGURE F.1 – *Interface planaire séparant deux milieux homogènes semi-infinis de permittivité diélectrique locale $\epsilon_2(\omega)$ $(z > 0)$ et $\epsilon_1(\omega)$ $(z < 0)$. La trajectoire de l'électron est soit pénétrante (en incidence normale) soit non pénétrante. Dans le cas où la trajectoire est non pénétrante, l'électron voyage dans le milieu 2 à une distance b fixe du milieu 1 et suivant l'axe Ox.*

lumique de charges associée à l'électron incident s'écrit, dans l'espace des fréquences angulaires

$$\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r},\omega) = -\frac{1}{v}\delta(y)\delta(z-b)e^{i\frac{\omega}{v}x}, \tag{F.1}$$

correspondant à un électron se déplaçant parallèlement au plan xOy parallèlement à l'axe Ox (trajectoire non pénétrante), c'est-à-dire avec un paramètre d'impact $\boldsymbol{R}_0 = (y_0 = 0, z_0 = b)$.

Les modes propres associés aux excitations de surface de ce système ont été dérivés dans l'annexe E. Pour rappel

$$\text{pour une interface planaire infinie : } \begin{cases} \lambda_i = 0 \\ \sigma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{s}) = \dfrac{\sqrt{k}}{(2\pi)^{3/2}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s}}, \end{cases} \tag{F.2}$$

où $\boldsymbol{k} = (k_x, k_y)$ est un vecteur d'onde 2D défini sur l'interface qui sépare les deux milieux.

En remplaçant, la somme discrète sur i par une intégrale sur le vecteur d'onde $\boldsymbol{k}$, c'est-à-dire $\sum_i \to \int dk_x dk_y$ et en utilisant les résultats rappelés précédemment, l'équation (16.17) donne

$$\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = -\frac{4}{\pi v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]\int_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y \left|\int_{-\infty}^{+\infty} dxdy\ \frac{1}{(2\pi)^{3/2}}\sqrt{k}\ e^{ik_x x}e^{ik_y y}e^{-i\frac{\omega}{v}x}K_0\left(\frac{\omega}{v}\sqrt{y^2+b^2}\right)\right|^2$$

$$= -\frac{1}{2\pi^4 v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]\int_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y\ \sqrt{k_x^2+k_y^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dxdy\ e^{i(k_x-\frac{\omega}{v})x}e^{ik_y y}K_0\left(\frac{\omega}{v}\sqrt{y^2+b^2}\right)$$

$$\times\int_{-\infty}^{+\infty} dx'dy'\ e^{-i(k_x-\frac{\omega}{v})x'}e^{-ik_y y'}K_0\left(\frac{\omega}{v}\sqrt{y'^2+b^2}\right), \qquad \text{(F.3)}$$

où on a posé

$$\xi(\omega) = \frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\frac{\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_2(\omega)+\epsilon_1(\omega)} = \frac{2}{\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)} - \frac{1}{\epsilon_2(\omega)}. \qquad \text{(F.4)}$$

En calculant maintenant l'intégrale sur x' puis sur k_x et en considérant plutôt la probabilité de perte d'énergie par unité de longueur $d\Gamma^{\text{bound}}/dx$ afin d'éviter la divergence non physique due au fait que nous considérons ici une interface idéalement infinie, on obtient

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dx} = -\frac{1}{\pi^3 v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]\int_{-\infty}^{+\infty} dk_y\ \sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}\ \left|\int_{-\infty}^{+\infty} dy\ e^{ik_y y}K_0\left(\frac{\omega}{v}\sqrt{y^2+b^2}\right)\right|^2, \qquad \text{(F.5)}$$

où l'identité $\int_{-\infty}^{+\infty} dx\ e^{i(k-k')x} = 2\pi\delta(k-k')$ a été utilisée. En utilisant ensuite le résultat donné dans [130]

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dy\ e^{ik_y y}K_0\left(\frac{\omega}{v}\sqrt{y^2+b^2}\right) = \pi\frac{e^{-b\sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}}}{\sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}}, \qquad \text{(F.6)}$$

on trouve

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dx} = -\frac{2}{\pi v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]\int_{0}^{+\infty} dk_y\ \frac{e^{-2b\sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}}}{\sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}}. \qquad \text{(F.7)}$$

En faisant alors le changement de variable $t = \frac{v}{\omega}\sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}$, on obtient finalement

$$\begin{aligned}\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dx} &= -\frac{2}{\pi v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]\int_1^{+\infty} dt\ \frac{e^{-2b\frac{\omega}{v}t}}{\sqrt{t^2-1}} \\ &= -\frac{2}{\pi v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]K_0\left(\frac{2\omega b}{v}\right) \end{aligned} \tag{F.8}$$

c'est-à-dire encore, en revenant aux notations initiales

$$\boxed{\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dx} = -\frac{2}{\pi v^2}\Im\left[\frac{2}{\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)} - \frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right]K_0\left(\frac{2\omega b}{v}\right)}, \tag{F.9}$$

où K_0 est une fonction de Bessel modifiée de seconde espèce et d'ordre 0.

Nous retrouvons l'expression que nous avions donnée dans l'annexe C.2. Une discussion des différents termes qui apparaissent dans cette expression pourra être trouvée dans C.2.

Formulation générale : méthode 1. Nous pouvons aussi utiliser la formulation générale (16.1) écrite en terme de la fonction de Green scalaire pour dériver l'expression de $d\Gamma^{\text{bound}}/dx$ dans le cas d'une géométrie non pénétrante à condition bien sûr de considérer la fonction de Green valable dans la région où $z, z' > 0$. L'expression (E.20) donne alors

$$G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) = \frac{1}{2\pi}\xi(\omega)\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\boldsymbol{k}}{k}\ e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')}e^{-k(z+z')}\ \text{si}\ z,z'>0 \tag{F.10}$$

que l'on peut encore écrire sous la forme

$$\begin{aligned} G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r},\boldsymbol{r}',\omega) &= \frac{1}{2\pi}\xi(\omega)\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\boldsymbol{k}}{k}\ e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{R}-\boldsymbol{R}')}e^{-k(z+z')} && \text{(F.11)} \\ &= \frac{\xi(\omega)}{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z+z')^2}}. && \text{(F.12)} \end{aligned}$$

En substituant (F.12) dans (16.1), cela donne

$$\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = -\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx'dy'dz' \int_{-\infty}^{+\infty} dxdydz\ \Im\left[\xi(\omega)\right] \tag{F.13}$$

$$\times\ \delta(y)\delta(z-b)\frac{e^{-i\omega/vx}}{v}\delta(y')\delta(z'-b)\frac{e^{i\omega/vx'}}{v}$$

$$\times\ \frac{1}{\sqrt{(x-x')^2+(y-y')^2+(z+z')^2}}$$

$$= -\frac{1}{\pi v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]\int_{-\infty}^{+\infty} dx' \int_{-\infty}^{+\infty} dx\ \frac{e^{-i\omega/vx}e^{i\omega/vx'}}{\sqrt{(x-x')^2+4b^2}}. \tag{F.14}$$

En considérant maintenant le changement de variable $t = \frac{1}{2b}(x-x')$, l'intégrale précédente sur x' devient

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} dx'\ \frac{e^{-i\omega/vx}e^{i\omega/vx'}}{\sqrt{(x-x')^2+4b^2}} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt\ \frac{e^{-2i\omega b/vt}}{\sqrt{t^2+1}} \\ &= 2\int_{0}^{+\infty} dt\ \frac{\cos\left(\frac{2\omega b}{v}t\right)}{\sqrt{t^2+1}} \\ &= 2K_0\left(\frac{2\omega b}{v}\right)\end{aligned} \tag{F.15}$$

et finalement, en revenant aux notations initiales

$$\boxed{\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dx} = -\frac{2}{\pi v^2}\Im\left[\frac{2}{\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)} - \frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right]K_0\left(\frac{2\omega b}{v}\right)}. \tag{F.16}$$

Formulation générale : méthode 2. Nous pouvons de nouveau utiliser la formulation faisant intervenir la fonction de Green scalaire mais en résolvant explicitement l'intégrale sur $\boldsymbol{k}$. En substituant cette fois-ci (F.11) dans (16.1), on obtient

$$\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = -\frac{1}{2\pi^2 v^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dx'dy'dz' \int_{-\infty}^{+\infty} dxdydz\ \Im\left[\xi(\omega)\right] \tag{F.17}$$

$$\times\ \delta(y)\delta(z-b)e^{-i\omega/vx}e^{i\omega/vx'}\delta(y')\delta(z'-b)$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk_x dk_y}{\sqrt{k_x^2+k_y^2}} e^{ik_x(x-x')}e^{ik_y(y-y')}e^{-\sqrt{k_x^2+k_y^2}(z+z')}$$

$$= -\frac{2}{\pi v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_0^{+\infty} dk_y\ \frac{e^{-2b\sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}}}{\sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}} \tag{F.18}$$

d'où

$$\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dx} = -\frac{2}{\pi v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]\int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_0^{+\infty} dk_y\ \frac{e^{-2b\sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}}}{\sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}} \tag{F.19}$$

puis en faisant le changement de variable $t = \frac{v}{\omega}\sqrt{\frac{\omega^2}{v^2}+k_y^2}$, on obtient de nouveau

$$\begin{aligned}\frac{d\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega)}{dx} &= -\frac{2}{\pi v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]\int_1^{+\infty} dt\ \frac{e^{-2b\frac{\omega}{v}t}}{\sqrt{t^2-1}} \\ &= -\frac{2}{\pi v^2}\Im\left[\xi(\omega)\right]K_0\left(\frac{2\omega b}{v}\right).\end{aligned} \tag{F.20}$$

Toutes ces expressions sont identiques à celles que l'on peut trouver dans [55, 46, 52].

F.1.2 EELS en présence d'une particule sphérique

Nous allons utiliser ici de nouveau la formulation générale (16.1) écrite en terme de la fonction de Green scalaire pour dériver l'expression de la probabilité de perte d'énergie d'un électron qui se propage dans un milieu homogène infini de permittivité diélectrique locale $\epsilon_2(\omega)$ à une distance b fixe du centre d'une sphère de rayon R constituée d'un matériau également homogène et de permittivité $\epsilon_1(\omega)$ [voir Fig. F.2 (a)].

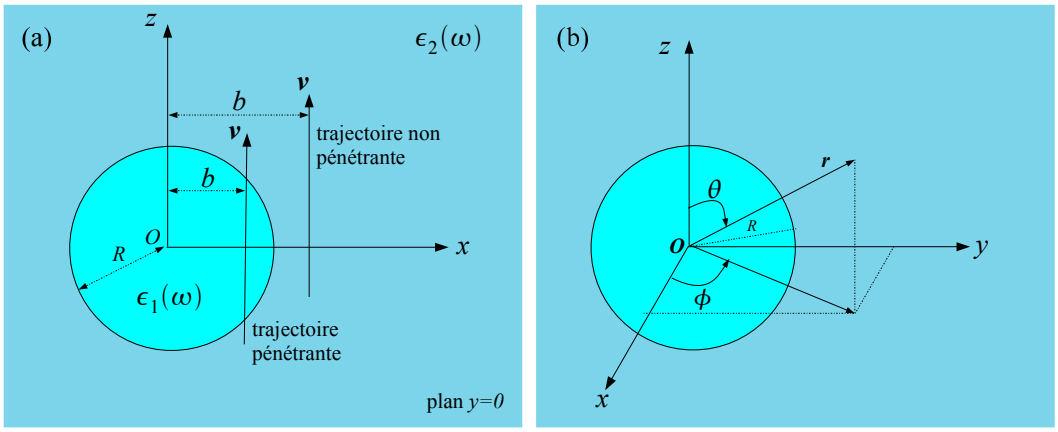


FIGURE F.2 – *(a) Particule sphérique de rayon R constituée d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon_1(\omega)$ et plongée dans un milieu également homogène, infini et de permittivité $\epsilon_2(\omega)$. L'électron voyage à la vitesse $\boldsymbol{v}$ constante, à une distance $x = b$ fixe du centre de la sphère suivant l'axe Oz et dans le plan $y = 0$. (b) Les variables (r, θ, ϕ) sont utilisées pour repérer un point de l'espace en coordonnées sphériques.*

La densité volumique de charges associée à l'électron incident s'écrit dans l'espace des fréquences angulaires

$$\rho^{\text{ext}}(\boldsymbol{r}, \omega) = -\frac{1}{v}\delta(y)\delta(x-b)e^{i\frac{\omega}{v}z}, \ b > R \tag{F.21}$$

correspondant à un électron qui voyage suivant l'axe Oz à une distance $x = b > R$ du centre de la sphère (trajectoire non pénétrante) et dans le plan $y = 0$ (plan sécant xOz qui passe par le centre de la sphère [voir Fig. F.2 (a)]. En substituant la fonction de Green (E.47) valable dans la région $r, r' > R$, c'est-à-dire

$$G^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}', \omega) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\gamma_l(\omega)\frac{R^{2l+1}}{(r\ r')^{l+1}}Y_{lm}(\theta,\phi)Y^*_{lm}(\theta',\phi'), \tag{F.22}$$

où on a posé

$$\gamma_l(\omega) = \frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\frac{l[\epsilon_2(\omega)-\epsilon_1(\omega)]}{l\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)(l+1)} = \frac{2l+1}{l\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(\omega)(l+1)} - \frac{1}{\epsilon_2(\omega)}, \tag{F.23}$$

dans l'expression (16.1) et en utilisant la relation $Y_{lm}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_{lm}(\cos\theta)e^{im\phi}$ [38], on obtient

$$\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = -\frac{1}{\pi v^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\Im\left[\gamma_l(\omega)\right]\frac{(l-m)!}{(l+m)!}R^{2l+1}\int_{-\infty}^{+\infty}dx'dy'dz'$$

$$\times\int_{-\infty}^{\infty}dxdydz\delta(y)\delta(x-b)e^{iw/vz}\delta(y')\delta(x'-b)e^{-iw/vz'}$$

$$\times\frac{1}{(r\ r')^{l+1}}P_{lm}(\cos\theta)P_{lm}(\cos\theta')e^{im(\phi-\phi')}. \tag{F.24}$$

En utilisant les relations entre les coordonnées sphériques (r,θ,ϕ) et les coordonnées cartésiennes (x,y,z) [voir Fig. F.2 (b)]

$$\begin{cases}\cos\theta &= \dfrac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\\ \tan\phi &= \dfrac{y}{x}\\ r &= \sqrt{x^2+y^2+z^2},\end{cases} \tag{F.25}$$

l'expression précédente implique

$$\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = -\frac{1}{\pi v^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\Im\left[\gamma_l(\omega)\right]\frac{(l-m)!}{(l+m)!}R^{2l+1}\left|\int_{-\infty}^{+\infty}dz\frac{P_{lm}(\frac{z}{\sqrt{z^2+b^2}})}{(\sqrt{z^2+b^2})^{l+1}}e^{iw/vz}\right|^2. \tag{F.26}$$

En utilisant maintenant la relation non triviale [54]

$$\int_{-\infty}^{+\infty}dz\frac{P_{lm}\left(\frac{z}{\sqrt{z^2+b^2}}\right)}{(\sqrt{z^2+b^2})^{l+1}}e^{iqz} = 2\left(\frac{iq}{|q|}\right)^{l-m}\frac{|q|^l}{(l-m)!}K_m(|q|b), \tag{F.27}$$

on obtient

$$\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = -\frac{4R}{\pi v^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\Im\left[\gamma_l(\omega)\right]\frac{1}{(l+m)!(l-m)!}\left(\frac{\omega R}{v}\right)^{2l}K_m^2\left(\frac{\omega b}{v}\right), \tag{F.28}$$

soit encore, en remplaçant $\sum_{m=-l}^{l}$ par $\sum_{m=0}^{l}(2-\delta_{0m})$

$$\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = -\frac{4R}{\pi v^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{l}\Im\left[\gamma_l(\omega)\right]\frac{(2-\delta_{0m})}{(l+m)!(l-m)!}\left(\frac{\omega R}{v}\right)^{2l}K_m^2\left(\frac{\omega b}{v}\right) \quad \text{(F.29)}$$

et en revenant aux notations initiales

$$\boxed{\Gamma^{\text{bound}}(b,\omega) = -\frac{4R}{\pi v^2}\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=0}^{l}\Im\left[\frac{2l+1}{l\epsilon_1(\omega)+\epsilon_2(l+1)}-\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right]\frac{(2-\delta_{0m})}{(l+m)!(l-m)!}\left(\frac{\omega R}{v}\right)^{2l}K_m^2\left(\frac{\omega b}{v}\right).} \quad \text{(F.30)}$$

L'expression précédente est identique à celle qui est dérivée dans [54] où les auteurs ont utilisé explicitement l'expression du potentiel électrostatique créé à l'extérieur de la particule en présence de l'électron incident.

F.2 Calculs analytiques du SNOM en présence d'une particule de haute symétrie

F.2.1 SNOM en présence d'un interface planaire infinie

Considérons un milieu semi-infini constitué d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon(\omega)$ plongé dans l'air sondé dans une expérience SNOM par un dipôle-sonde $\boldsymbol{p}$ localisé dans l'air à la position $\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{R}_0, z > 0)$ au-dessus du milieu 1 et orienté suivant l'axe z : $\boldsymbol{p} = p_{0z}\hat{\boldsymbol{z}}$ (voir Fig. F.3). Nous allons utiliser ici la formulation (16.23) écrite en terme du champ électrique pour déterminer l'expression du signal SNOM en présence du milieu semi-infini. Pour cela, il nous faut d'abord déterminer le champ électrique suivant z au point où se trouve le dipôle-sonde, c'est-à-dire le champ électrique en $\boldsymbol{r} = (\boldsymbol{R}_0, z)$.

Rappelons que pour une interface planaire infinie, les modes propres géométriques sont donnés par

$$\text{pour une interface planaire infinie : } \begin{cases} \lambda_i = 0 \\ \sigma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{s}) = \dfrac{\sqrt{k}}{(2\pi)^{3/2}}e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{s}}, \end{cases} \quad \text{(F.31)}$$

où $\boldsymbol{k} = (k_x, k_y)$ est un vecteur d'onde 2D défini à la surface du milieu 1. Le potentiel

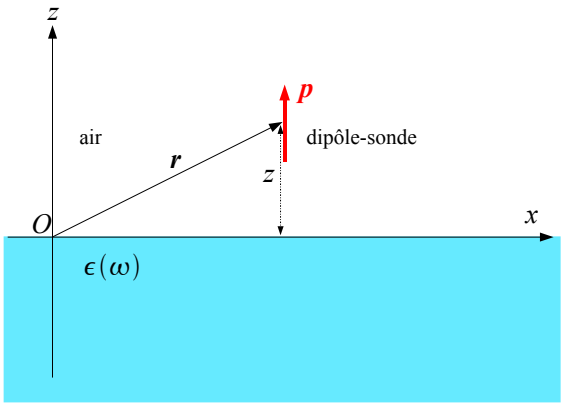


FIGURE F.3 – *Milieu semi-infini constitué d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon(\omega)$ sondé dans une expérience SNOM par un dipôle-sonde situé dans l'air à une hauteur z au-dessus de l'interface et orienté suivant l'axe Oz.*

électrostatique créé au niveau de la sonde est obtenu à partir de $\sigma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{s})$ en utilisant le développement de Weyl de $1/|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|$ dans la région où $z>0$ [voir Eq. (E.19)]

$$\phi_{\boldsymbol{k}}^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,z) = \oint d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma_{\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|} \tag{F.32}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi k}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_0} e^{-kz},\ z>0. \tag{F.33}$$

La composante suivant z du champ électrique se déduit alors de $\phi_{\boldsymbol{k}}^{\text{bound}}$

$$E_{\boldsymbol{k},z}^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,z) = -\frac{\partial\phi^{\text{bound}}(\boldsymbol{R}_0,z)}{\partial z} \tag{F.34}$$

$$= \frac{k}{\sqrt{2\pi k}} e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_0} e^{-kz}. \tag{F.35}$$

Finalement, en utilisant (16.23) et en remplaçant la somme discrète sur i par une intégrale sur $\boldsymbol{k}=(k_x,k_y)$ avec $d\boldsymbol{k}=dk_x dk_y = k\ dk\ d\theta$, et en posant

$$\xi(\omega) = \frac{1-\epsilon(\omega)}{1+\epsilon(\omega)} \tag{F.36}$$

on en déduit l'expression du signal SNOM pour une interface planaire

$$\begin{aligned} S^{\text{snom}}(\boldsymbol{R}_0, z, \omega) &= -\frac{\omega}{4\pi} p_{0z}^2 \Im\left[\xi(\omega)\right] \int_{-\infty}^{+\infty} d\boldsymbol{k}\ k\ e^{-2kz} \\ &= -\frac{\omega}{4\pi} p_{0z}^2 \Im\left[\xi(\omega)\right] \int_0^{+\infty} dk \int_0^{2\pi}\ d\theta\ k^2\ e^{-2kz} \\ &= -\frac{\omega}{2} p_{0z}^2 \Im\left[\xi(\omega)\right] \int_0^{+\infty} dk\ k^2\ e^{-2kz} \end{aligned} \tag{F.37}$$

Remarquons que l'expression précédente ne dépend pas de $\boldsymbol{R}_0 = (x, y)$ (position de la sonde dans le plan de l'interface), ce qui était prévisible en raison de l'invariance par translation selon x et y de l'interface planaire que nous avons considérée.

En utilisant maintenant deux intégrations par partie pour calculer l'intégrale sur k, on trouve $\displaystyle\int_0^{+\infty} dk\ k^2 e^{-2kz} = \frac{1}{4z^3}$ et finalement, en revenant aux notations initiales

$$\boxed{S^{\text{snom}}(\boldsymbol{R}_0, z, \omega) = -\frac{\omega}{8z^3} p_{0z}^2 \Im\left[\frac{1-\epsilon(\omega)}{1+\epsilon(\omega)}\right]}. \tag{F.38}$$

F.2.2 SNOM en présence d'une particule sphérique

Considérons une particule sphérique de rayon R constituée d'un matériau homogène de permittivité diélectrique locale $\epsilon(\omega)$ plongée dans l'air et sondée dans un expérience SNOM par un dipôle-sonde situé dans l'air à la position $\boldsymbol{r} = (r, \theta, \phi)$ où $r > R$ et orienté suivant l'axe Oz (voir Fig. F.4).

Pour une interface sphérique, les modes propres géométriques sont donnés par

$$\text{pour une interface sphérique :} \begin{cases} \lambda_l = -\dfrac{1}{2l+1} \\ \\ \sigma_{lm}(\boldsymbol{s}) = \sqrt{\dfrac{2l+1}{4\pi R^3}}\ Y_{lm}(\theta, \phi). \end{cases} \tag{F.39}$$

Le potentiel électrostatique créé au niveau de la sonde est obtenu à partir de $\sigma_{lm}(\boldsymbol{s})$ dans la région où $r > R$ [voir Eq. (E.46)]

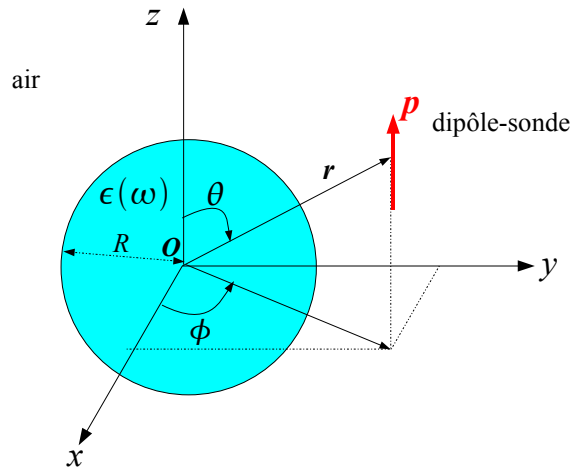


FIGURE F.4 – *Particule sphérique de rayon R constituée d'un matériau de permittivité diélectrique locale $\epsilon(\omega)$ sondée dans un expérience SNOM par un dipôle-sonde situé dans l'air à la position $\boldsymbol{r} = (r, \theta, \phi)$ par rapport au centre de la sphère et orienté selon l'axe Oz.*

$$\phi_{lm}^{\text{bound}}(\boldsymbol{r}) = \oint d\boldsymbol{s}\ \frac{\sigma_{lm}(\boldsymbol{s})}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{s}|} \tag{F.40}$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\ \frac{R^{\frac{2l+1}{2}}}{r^{l+1}} Y_{lm}(\theta,\phi). \tag{F.41}$$

La composante suivant z du champ électrique se déduit à partir de ϕ_{lm}^{bound}

$$E_{lm,z}^{\text{bound}}(r,\theta,\phi) = -\frac{\partial \phi_{lm}^{\text{bound}}(r,\theta,\phi)}{\partial z}. \tag{F.42}$$

En utilisant les relations entre les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) et les coordonnées cartésiennes (x, y, z) (voir Fig. F.4)

$$\begin{cases} \cos\theta &= \dfrac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} \\ \tan\phi &= \dfrac{y}{x} \\ r &= \sqrt{x^2+y^2+z^2}, \end{cases} \tag{F.43}$$

on obtient l'expression de la dérivée partielle par rapport à z dans le système de coordonnées sphériques, c'est-à-dire

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial \cos\theta}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \cos\theta} + \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \tan\phi}{\partial z}\frac{\partial}{\partial \tan\phi}, \tag{F.44}$$

avec

$$\frac{\partial \cos\theta}{\partial z} = -\frac{z^2}{r^3} + \frac{1}{r} = -\frac{\cos^2\theta}{r} + \frac{1}{r} = \frac{\sin^2\theta}{r} \tag{F.45}$$

$$\frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} = \cos\theta \quad \text{et} \quad \frac{\partial \tan\phi}{\partial z} = 0. \tag{F.46}$$

L'expression (F.42) implique alors

$$E^{\text{bound}}_{lm,z}(r,\theta,\phi) = -\left[\frac{\partial \phi^{\text{bound}}_{lm}(r,\theta,\phi)}{\partial \cos\theta}\frac{\sin^2\theta}{r} + \frac{\partial \phi^{\text{bound}}_{lm}(r,\theta,\phi)}{\partial r}\cos\theta\right] \tag{F.47}$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\,\frac{R^{\frac{2l+1}{2}}}{r^{l+2}}\left[(l+1)\cos\theta\; Y_{lm}(\theta,\phi) - \sin^2\theta\;\frac{\partial Y_{lm}(\theta,\phi)}{\partial \cos\theta}\right]$$

$$= \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1}}\,\frac{R^{\frac{2l+1}{2}}}{r^{l+2}}\left[(l+1)\cos\theta\; Y_{lm}(\theta,\phi) + \sin\theta\;\frac{\partial Y_{lm}(\theta,\phi)}{\partial \theta}\right] \tag{F.48}$$

et finalement, le signal SNOM pour une particule sphérique s'écrit d'après (16.23)

$$S^{\text{snom}}(r,\theta,\phi,\omega) = -\frac{\omega}{2}p_{0z}^2\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\frac{4\pi}{2l+1}\Im\left\{\frac{l[1-\epsilon(\omega)]}{l+l\epsilon(\omega)+1}\right\}\frac{R^{2l+1}}{r^{2l+4}} \times\left|(l+1)\cos\theta\; Y_{lm}(\theta,\phi) + \sin\theta\;\frac{\partial Y_{lm}(\theta,\phi)}{\partial\theta}\right|^2. \tag{F.49}$$

Annexe G

Propriétés d'orthogonalité et de normalisation du champ électrique dans le formalisme BEM

G.1 Propriétés d'orthogonalité du champ électrique

Nous allons dériver ici, la propriété d'orthogonalité du champ électrique créé par la densité de charges propre $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ séparément à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. Une partie de la démonstration proposée ici a déjà été rapportée dans [72] [1]. Considérons, pour fixer les notations, une particule de volume Ω_1 plongée dans un milieu de volume Ω_2. La densité de charges propre induite à la surface de la particule vérifie, dans l'approximation non retardée, l'équation intégrale de Fredholm [voir Eq.(13.7)]

$$2\pi\lambda_i\sigma^i(\boldsymbol{s}) = \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}'\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma^i(\boldsymbol{s}'). \tag{G.1}$$

Les équations (4.91) et (4.92) permettent d'obtenir, après avoir annulé le terme source, le champ électrique créé par $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ infiniment proche de la surface de la particule à l'intérieur (-) et à l'extérieur (+) [2]

$$\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{E}^{i+}(\boldsymbol{s}) = 2\pi\sigma^i(\boldsymbol{s}) - \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}' F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma^i(\boldsymbol{s}') \tag{G.2}$$

$$\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{E}^{i-}(\boldsymbol{s}) = -2\pi\sigma^i(\boldsymbol{s}) - \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}' F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}')\sigma^i(\boldsymbol{s}'). \tag{G.3}$$

1. Attention cependant car ici il faut adapter les conventions ! : dans [72], le paramètre λ' est utilisé au lieu de λ mais il est relié au nôtre par la transformation $\lambda' \leftrightarrow -\frac{1}{\lambda}$.

2. Afin de na pas alourdir les notations, nous omettons dans cette annexe l'exposant "bound" utilisé jusqu'à maintenant.

En additionnant et en soustrayant les équations (G.2) et (G.3) puis en utilisant (G.1), on obtient facilement la relation

$$\lambda_i \, \boldsymbol{n} \cdot \Big[\boldsymbol{E}^{i+}(\boldsymbol{s}) - \boldsymbol{E}^{i-}(\boldsymbol{s}) \Big] = -\boldsymbol{n} \cdot \Big[\boldsymbol{E}^{i+}(\boldsymbol{s}) + \boldsymbol{E}^{i-}(\boldsymbol{s}) \Big] . \tag{G.4}$$

En multipliant maintenant (G.4) par le potentiel $\phi^j(\boldsymbol{s})$ puis en intégrant sur la surface de la particule, on obtient

$$\lambda_i \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s} \; \phi^j(\boldsymbol{s}) \boldsymbol{n} \cdot \Big[\boldsymbol{E}^{i+}(\boldsymbol{s}) - \boldsymbol{E}^{i-}(\boldsymbol{s}) \Big] = - \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s} \; \phi^j(\boldsymbol{s}) \boldsymbol{n} \cdot \Big[\boldsymbol{E}^{i+}(\boldsymbol{s}) + \boldsymbol{E}^{i-}(\boldsymbol{s}) \Big] \tag{G.5}$$

que l'on peut encore écrire sous la forme

$$(1+\lambda_i) \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s} \; \phi^j(\boldsymbol{s}) \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{E}^{i+}(\boldsymbol{s}) = -(1-\lambda_i) \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s} \; \phi^j(\boldsymbol{s}) \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{E}^{i-}(\boldsymbol{s}). \tag{G.6}$$

En utilisant le théorème de la divergence [3] et le fait que $\nabla \boldsymbol{E}^{i\pm} = 0$ (oscillations libres) et $\boldsymbol{E}^i = -\nabla\phi^i$, les intégrales de surface qui apparaissent dans (G.6) peuvent être transformées en des intégrales de volume

$$(1+\lambda_i) \int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r} \; \boldsymbol{E}^j(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r}) = (1-\lambda_i) \int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r} \; \boldsymbol{E}^j(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r}). \tag{G.7}$$

En utilisant une démonstration analogue à celle que nous venons d'utiliser pour dériver (G.7) mais en considérant $\sigma^j(\boldsymbol{s})$ au lieu de $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ (ou ce qui revient au même en permutant les indices i et j dans (G.7)), on obtient une seconde relation

$$(1+\lambda_j) \int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r} \; \boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{E}^j(\boldsymbol{r}) = (1-\lambda_j) \int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r} \; \boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{E}^j(\boldsymbol{r}). \tag{G.8}$$

Lorsque $i \neq j$, les expressions (G.7) et (G.8) indiquent que les champs électriques $\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r})$ et $\boldsymbol{E}^j(\boldsymbol{r})$ sont séparément orthogonaux à l'intérieur et à l'extérieur de la particule [72]

$$\boxed{\int_{\Omega_{1,2}} d\boldsymbol{r} \; \boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r}) \cdot \boldsymbol{E}^j(\boldsymbol{r}) = 0 \;\; (i \neq j)}. \tag{G.9}$$

3. Le théorème de la divergence [38] s'écrit, pour deux champs scalaires $\phi(\boldsymbol{r})$ et $\psi(\boldsymbol{r})$: $\int_\Omega d\boldsymbol{r} \left[\phi(\boldsymbol{r}) \nabla^2 \psi(\boldsymbol{r}) + \nabla\phi(\boldsymbol{r}) \cdot \nabla\psi(\boldsymbol{r}) \right] = \oint_{\partial\Omega} d\boldsymbol{s} \; \phi(\boldsymbol{s}) \boldsymbol{n} \cdot \nabla\psi(\boldsymbol{s})$, où $\boldsymbol{n}$ est un vecteur normal à la surface dirigé vers l'extérieur.

Lorsque $i = j$, la démonstration proposée par Maryergoyz *et al* ne permet pas d'obtenir la relation de normalisation du champ électrique partout dans l'espace. Nous pouvons cependant utiliser l'une ou l'autre des expressions précédentes pour exprimer la normalisation du champ électrique à l'extérieur de la particule en fonction de la normalisation du champ à l'intérieur de la particule, ce qui donne

$$\boxed{\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r})|^2 = \frac{1-\lambda_i}{1+\lambda_i}\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r})|^2}. \tag{G.10}$$

G.2 Propriété de normalisation du champ électrique

J'ai utilisé une démonstration analogue à celle proposée par Mayergoyz *et al* pour obtenir la relation de normalisation du champ électrique créé par $\sigma^i(\boldsymbol{s})$ partout dans l'espace. On obtient successivement, où les intégrations portent sur la surface de la particule considéré

$$\begin{aligned}
\oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}\ \phi^i(\boldsymbol{s})^*\ \boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^j(\boldsymbol{s}) &= \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s} \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}' \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s}')^*}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|}\oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}''\ F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}'')\sigma^j(\boldsymbol{s}'') \\
&= \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s} \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}'\sigma^i(\boldsymbol{s}')^* \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}''\frac{\sigma^j(\boldsymbol{s}'')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}''|}\left[F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') - 2\pi\delta(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}')\right] \\
&= \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s} \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}'\sigma^i(\boldsymbol{s}')^* \oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}''\frac{\sigma^j(\boldsymbol{s}'')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}''|}F(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}') \\
&\qquad - 2\pi\oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}\ \sigma^i(\boldsymbol{s})^*\oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}''\frac{\sigma^j(\boldsymbol{s}'')}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}''|}.
\end{aligned} \tag{G.11}$$

En utilisant maintenant la relation de normalisation entre les $\sigma^i(\boldsymbol{s})$

$$\oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}\oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}'\ \frac{\sigma^i(\boldsymbol{s})\sigma^j(\boldsymbol{s}')^*}{|\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'|} = \delta_{ij} \tag{G.12}$$

ainsi que l'équation de Fredholm (G.1), on obtient

$$\oint_{\partial\Omega_1} d\boldsymbol{s}\ \phi^i(\boldsymbol{s})^*\ \boldsymbol{n}\cdot\nabla\phi^j(\boldsymbol{s}) = -2\pi(1-\lambda_i)\delta_{ij}. \tag{G.13}$$

De nouveau, en utilisant le théorème de la divergence et le fait que $\nabla^2\phi^i = 0$

(oscillations libres) et $\boldsymbol{E}^i = -\nabla\phi^i$, l'intégrale de surface précédente devient une intégrale de volume et finalement

$$\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r})^* \cdot \boldsymbol{E}^j(\boldsymbol{r}) = 2\pi(1-\lambda_i)\delta_{ij}. \tag{G.14}$$

En utilisant une démonstration analogue mais en considérant l'extérieur de la particule, on obtient

$$\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ \boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r})^* \cdot \boldsymbol{E}^j(\boldsymbol{r}) = 2\pi(1+\lambda_i)\delta_{ij}. \tag{G.15}$$

Lorsque $i \neq j$, on retrouve le résultat (G.9) : les champs électriques $\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r})$ et $\boldsymbol{E}^j(\boldsymbol{r})$ sont séparément orthogonaux à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. Lorsque $i = j$, les deux équations précédentes donnent la normalisation du champ électrique à l'intérieur, à l'extérieur de la particule et partout dans l'espace

$$\boxed{\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r})|^2 = 2\pi(1-\lambda_i)} \tag{G.16}$$

et

$$\boxed{\int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r})|^2 = 2\pi(1+\lambda_i)} \tag{G.17}$$

puis finalement

$$\boxed{\int_{\Omega_1} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r})|^2 + \int_{\Omega_2} d\boldsymbol{r}\ |\boldsymbol{E}^i(\boldsymbol{r})|^2 = 4\pi}. \tag{G.18}$$

Annexe H

Intégration de $\Im\left[-g_i(\omega)\right]$ et $\Im\left[-\dfrac{1}{\epsilon_\mu(\omega)}\right]$

Nous allons utiliser ici la première relation de Kramers-Kronig [39] pour calculer les intégrales suivantes

$$\int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\omega}\, \Im\left[-g_i(\omega)\right] \quad \text{et} \quad \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\omega}\, \Im\left[-\frac{1}{\epsilon_\mu(\omega)}\right],\ \mu = 1, 2 \tag{H.1}$$

où

$$g_i(\omega) = \frac{2}{\epsilon_1(\omega)(1+\lambda_i) + \epsilon_2(\omega)(1-\lambda_i)}. \tag{H.2}$$

Soit $f(\omega) = f'(\omega) + if''(\omega)$ une fonction complexe de la variable réelle $\omega > 0$. Si f vérifie les propriétés suivantes :

- les pôles de $f(\omega)$ se trouvent tous situés en dessous de l'axe des réels ;
- l'intégrale de $f(\omega)/\omega$ le long d'un demi-cercle infini situé dans la moitié supérieure du plan complexe tend vers 0. Pour cela, il suffit que $f(\omega) \to 0$ quand $\omega \to \infty$;
- la partie réelle de f est paire et sa partie imaginaire est impaire par rapport à la variable ω,

alors f satisfait la première relation de Kramers-Kronig (K-K)

$$f'(\omega) = \frac{2}{\pi} PP \int_0^{+\infty} d\Omega\, \frac{\Omega f''(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2}, \tag{H.3}$$

où PP désigne la partie principale de Cauchy. Dans le cas où de plus $f''(\omega)$ n'a pas de singularité en $\omega = 0$, on peut passer à la limite $\omega \to 0$ dans l'expression (H.3) et écrire [1]

1. Le cas pathologique où ω est un point singulier de $f''(\omega)$ (par exemple dans le cas où $f''(\omega)$ est la partie imaginaire de la permittivité diélectrique d'un métal) est traité dans [39].

$$f'(\omega=0)=\frac{2}{\pi}\int_0^{+\infty}d\Omega\;\frac{f''(\Omega)}{\Omega}. \tag{H.4}$$

Pour des permittivités diélectriques physiquement acceptables, c'est-à-dire pour lesquelles [2]

$$\begin{cases}\epsilon'_{1,2}(\omega=0)\sim 1 \text{ (partie réelle finie en } \omega=0)\\ \epsilon'_{1,2}(-\omega)=\epsilon'_{1,2}(\omega) \text{ (fonction paire)}\\ \epsilon_{1,2}(\omega)\to 1 \text{ quand } \omega\to\infty\end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases}\epsilon''_{1,2}(\omega=0)\sim 1/\omega^n,\ n>0\\ \epsilon''_{1,2}(-\omega)=-\epsilon''_{1,2}(\omega) \text{ (fonction impaire),}\end{cases} \tag{H.5}$$

la fonction

$$\Im\left[-g_i(\omega)\right]=\frac{2\left[\epsilon''_1(\omega)(1+\lambda_i)+\epsilon''_2(\omega)(1-\lambda_i)\right]}{\left[\epsilon'_1(\omega)(1+\lambda_i)+\epsilon'_2(\omega)(1-\lambda_i)\right]^2+\left[\epsilon''_1(\omega)(1+\lambda_i)+\epsilon''_2(\omega)(1-\lambda_i)\right]^2} \tag{H.6}$$

est une fonction impaire de ω qui ne présente pas de singularité en $\omega=0$ et de plus la fonction

$$\Re\left[-g_i(\omega)\right]=\frac{-2\left[\epsilon'_1(\omega)(1+\lambda_i)+\epsilon'_2(\omega)(1-\lambda_i)\right]}{\left[\epsilon'_1(\omega)(1+\lambda_i)+\epsilon'_2(\omega)(1-\lambda_i)\right]^2+\left[\epsilon''_1(\omega)(1+\lambda_i)+\epsilon''_2(\omega)(1-\lambda_i)\right]^2} \tag{H.7}$$

est une fonction paire de ω. En supposant maintenant que $\epsilon_{1,2}(\omega)\to 1$ quand $\omega\to\infty$ et selon les hypothèses (H.5), la fonction

$$-g_i(\omega)=\frac{-2}{\epsilon_1(\omega)(1+\lambda_i)+\epsilon_2(\omega)(1-\lambda_i)} \tag{H.8}$$

tend vers -1 quand $\omega\to\infty$, ce qui ne permet pas d'appliquer directement la relation (H.4) à la fonction $[-g_i(\omega)]$. Cependant, on peut appliquer cette relation à $[-g_i(\omega)+1]$ qui vérifie alors bien toutes les conditions pour appliquer (H.4) et alors

$$\int_0^{+\infty}\frac{d\omega}{\omega}\;\Im\left[-g_i(\omega)\right]=\frac{\pi}{2}\left\{\Re\left[-g_i(\omega=0)\right]+1\right\} \tag{H.9}$$

avec

2. Ces hypothèses sont bien vérifiées dans le cas particulier où les permittivités diélectriques sont données par un modèle de Drude dissipatif.

$$\Re\left[-g_i(\omega=0)\right] =$$

$$\frac{-2\left[\epsilon_1'(\omega=0)(1+\lambda_i)+\epsilon_2'(\omega=0)(1-\lambda_i)\right]}{\left[\epsilon_1'(\omega=0)(1+\lambda_i)+\epsilon_2'(\omega=0)(1-\lambda_i)\right]^2+\left[\epsilon_1''(\omega=0)(1+\lambda_i)+\epsilon_2''(\omega=0)(1-\lambda_i)\right]^2}. \tag{H.10}$$

Sous les hypothèses (H.5) alors (H.10) donne 0 en $\omega = 0$

$$\Re\left[-g_i(\omega=0)\right] = 0 \text{ si } \begin{cases} \epsilon_{1,2}'(\omega=0) & \sim 1 \\ \epsilon_{1,2}''(\omega=0) & \sim 1/\omega^n,\ n>0, \end{cases} \tag{H.11}$$

et finalement

$$\boxed{\int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\omega}\ \Im\left[-g_i(\omega)\right] = \frac{\pi}{2}}. \tag{H.12}$$

Par un raisonnement identique à celui que nous venons d'utiliser [3], on obtient pour les autres intégrales

$$\boxed{\int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\omega}\ \Im\left[-\frac{1}{\epsilon_1(\omega)}\right] = \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\omega}\ \Im\left[-\frac{1}{\epsilon_2(\omega)}\right] = \frac{\pi}{2}}. \tag{H.13}$$

3. Sous les hypothèses (H.5), les fonctions $\Im\left[-\frac{1}{\epsilon_{1,2}(\omega)}\right] = \frac{\epsilon_{1,2}''(\omega)}{[\epsilon_{1,2}'(\omega)]^2+[\epsilon_{1,2}''(\omega)]^2}$ et $\Re\left[-\frac{1}{\epsilon_{1,2}(\omega)}\right] = \frac{-\epsilon_{1,2}'(\omega)}{[\epsilon_{1,2}'(\omega)]^2+[\epsilon_{1,2}''(\omega)]^2}$ sont bien des fonctions impaire et paire de ω respectivement et la partie imaginaire n'a pas de singularité en $\omega = 0$. Comme la partie réelle tend vers -1 quand $\omega \to \infty$, la relation (H.4) doit être appliquée à la fonction $-\frac{1}{\epsilon_{1,2}(\omega)} + 1$.

Bibliographie

[1] Kreibig, U. and Vollmer, M. (1995) Optical properties of metal clusters.

[2] Hao, E., Schatz, G. C., and Hupp, J. T. (2004) Synthesis and optical properties of anisotropic metal nanoparticles. *Journal of Fluorescence*, **14**, 331–341.

[3] Sherry, L. J., Jin, R., Mirkin, C. A., Schatz, G. C., and Van Duyne, R. P. (2006) Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms. *Nano letters*, **6**, 2060–2065.

[4] Imura, K., Nagahara, T., and Okamoto, H. (2004) Imaging of surface plasmon and ultrafast dynamics in gold nanorods by near-field microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 16344–16347.

[5] Douillard, L., Charra, F., Korczak, Z., Bachelot, R., Kostcheev, S., Lerondel, G., Adam, P. M., and Royer, P. (2008) Short range plasmon resonators probed by photoemission electron microscopy. *Nano Letters*, **8**, 935–940.

[6] Yamamoto, N., Nakano, M., and Suzuki, T. (2006) Light emission by surface plasmons on nanostructures of metal surfaces induced by high-energy electron beams. *Surface and interface analysis*, **38**, 1725–1730.

[7] Nelayah, J., Kociak, M., Stéphan, O., García de Abajo, F. J., Tencé, M., Henrard, L., Taverna, D., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. M., and Colliex, C. (2007) Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Physics*, **3**, 348–353.

[8] Nelayah, J., Kociak, M., Stéphan, O., Geuquet, N., Henrard, L., García de Abajo, F. J., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. M., and Colliex, C. (2010) Two-Dimensional Quasistatic Stationary Short Range Surface Plasmons in Flat Nanoprisms. *Nano Letters*, **10**, 902–907.

[9] Muller, D. A., Kourkoutis, L. F., Murfitt, M., Song, J. H., Hwang, H. Y., Silcox, J., Dellby, N., and Krivanek, O. L. (2008) Atomic-scale chemical imaging of composition and bonding by aberration-corrected microscopy. *Science*, **319**, 1073.

[10] Pendry, J. B. (2000) Negative refraction makes a perfect lens. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3966–3969.

[11] Schurig, D., Mock, J. J., Justice, B. J., Cummer, S. A., Pendry, J. B., Starr, A. F., and Smith, D. R. (2006) Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies. *Science*, **314**, 977.

[12] Linden, S., Enkrich, C., Wegener, M., Zhou, J., Koschny, T., and Soukoulis, C. M. (2004) Magnetic response of metamaterials at 100 terahertz. *Science*, **306**, 1351.

[13] García de Abajo, F. J. and Kociak, M. (2008) Probing the photonic local density of states with electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 106804.

[14] des Francs, G. C., Girard, C., and Dereux, A. (2002) Theory of near-field optical imaging with a single molecule as light source. *The Journal of chemical physics*, **117**, 4659.

[15] Veselago, V. G. (1968) The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ. *Physics-Uspekhi*, **10**, 509.

[16] Pendry, J. B., Holden, A. J., Stewart, W. J., and Youngs, I. (1996) Extremely low frequency plasmons in metallic mesostructures. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4773–4776.

[17] Pendry, J. B., Holden, A. J., Robbins, D. J., and Stewart, W. J. (1998) Low frequency plasmons in thin-wire structures. *Journal of Physics : Condensed Matter*, **10**, 4785.

[18] Pendry, J. B., Holden, A. J., Robbins, D. J., and Stewart, W. J. (1999) Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena. *IEEE transactions on microwave theory and techniques*, **47**, 2075–2084.

[19] Smith, D. R., Padilla, W. J., Vier, D. C., Nemat-Nasser, S. C., and Schultz, S. (2000) Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity. *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4184–4187.

[20] Shelby, R. A., Smith, D. R., and Schultz, S. (2001) Experimental verification of a negative index of refraction. *Science*, **292**, 77.

[21] Yen, T. J., Padilla, W. J., Fang, N., Vier, D. C., Smith, D. R., Pendry, J. B., Basov, D. N., and Zhang, X. (2004) Terahertz magnetic response from artificial materials. *Science*, **303**, 1494–1496.

[22] Enkrich, C., Wegener, M., Linden, S., Burger, S., Zschiedrich, L., Schmidt, F., Zhou, J. F., Koschny, T., and Soukoulis, C. M. (2005) Magnetic metamaterials at telecommunication and visible frequencies. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 203901.

[23] Zuo, J. M., Kim, M., O'Keeffe, M., and Spence, J. C. H. (1999) Direct observation of d-orbital holes and Cu-Cu bonding in Cu_2O. *Nature*, **401**, 49–52.

[24] Lemay, S. G., Janssen, J. W., van den Hout, M., Mooij, M., Bronikowski, M. J., Willis, P. A., Smalley, R. E., Kouwenhoven, L. P., and Dekker, C. (2001) Two-dimensional imaging of electronic wavefunctions in carbon nanotubes. *Nature*, **412**, 617–620.

[25] Novotny, L. (2007) Effective wavelength scaling for optical antennas. *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 266802.

[26] Rockstuhl, C., Lederer, F., Etrich, C., Zentgraf, T., Kuhl, J., and Giessen, H. (2006) On the reinterpretation of resonances in split-ring-resonators at normal incidence. *Optics express*, **14**, 8827–8836.

[27] Rang, M., Jones, A. C., Zhou, F., Li, Z. Y., Wiley, B. J., Xia, Y. N., and Raschke, M. B. (2008) Optical near-field mapping of plasmonic nanoprisms. *Nano Letters*, **8**, 3357–3363.

[28] Ouyang, F., Batson, P. E., and Isaacson, M. (1992) Quantum size effects in the surface-plasmon excitation of small metallic particles by electron-energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **46**, 15421.

[29] García de Abajo, F. J. and Aizpurua, J. (1997) Numerical simulation of electron energy loss near inhomogeneous dielectrics. *Phys. Rev. B*, **56**, 15873–15884.

[30] Aizpurua, J., Howie, A., and García de Abajo, F. J. (1999) Valence-electron energy loss near edges, truncated slabs, and junctions. *Phys. Rev. B*, **60**, 11149–11162.

[31] García de Abajo, F. J. and Howie, A. (2002) Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Phys. Rev. B*, **65**, 115418.

[32] Stockman, M. I., Faleev, S. V., and Bergman, D. J. (2002) Coherent control of femtosecond energy localization in nanosystems. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 067402.

[33] Bergman, D. J. and Stockman, M. I. (2003) Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation : Quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems. *Phys. Rev. Lett.*, **90**, 027402.

[34] Fredkin, D. R. and Mayergoyz, I. D. (2003) Resonant behavior of dielectric objects (electrostatic resonances). *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 253902.

[35] Hohenester, U. and Krenn, J. R. (2005) Surface plasmon resonances of single and coupled metallic nanoparticles : A boundary integral method approach. *Phys. Rev. B*, **72**, 195429.

[36] Shalaev, V. M. (2007) Optical negative-index metamaterials. *Nature Photonics*, **1**, 41–48.

[37] Garcia-Molina, R., Gras-Marti, A., Howie, A., and Ritchie, R. H. (1985) Retardation effects in the interaction of charged particle beams with bounded condensed media. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, **18**, 5335.

[38] Jackson, J. D. (2001) *Electrodynamique classique*. Dunod.

[39] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. (1960) *Electrodynamics of continuous media*. Pergamon Press, Oxford.

[40] Novotny, L. and Hecht, B. (2006) *Principles of nano-optics*. Cambridge Univ Pr.

[41] Dressel, M., Grüner, G., and Bertsch, G. F. (2002) Electrodynamics of solids : optical properties of electrons in matter. *American Journal of Physics*, **70**, 1269.

[42] Arakawa, E. T., Williams, M. W., Hamm, R. N., and Ritchie, R. H. (1973) Effect of damping on surface plasmon dispersion. *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1127–1129.

[43] Teng, Y. Y. and Stern, E. A. (1967) Plasma radiation from metal grating surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **19**, 511–514.

[44] Otto, A. (1968) Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, **216**, 398–410.

[45] Kretschmann, E. and Raether, H. (1968) Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light (Surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes). *ZEITSCHRIFT FUER NATURFORSCHUNG, TEIL A*, **23**, 2135.

[46] Pitarke, J. M., Silkin, V. M., Chulkov, E. V., and Echenique, P. M. (2007) Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons. *Reports on Progress in Physics*, **70**, 1.

[47] Kliewer, K. L. and Fuchs, R. (1966) Optical modes of vibration in an ionic crystal slab including retardation .I. nonradiative region. *Phys. Rev.*, **144**, 495–503.

[48] Maier, S. A. (2007) *Plasmonics : fundamentals and applications*. Springer Verlag.

[49] Ferrell, R. A. (1958) Predicted radiation of plasma oscillations in metal films. *Physical Review*, **111**, 1214–1222.

[50] Allen Jr, S. J., Tsui, D. C., and Logan, R. A. (1977) Observation of the two-dimensional plasmon in silicon inversion layers. *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 980–983.

[51] Pettit, R. B., Silcox, J., and Vincent, R. (1975) Measurement of surface-plasmon dispersion in oxidized aluminum films. *Phys. Rev. B*, **11**, 3116–3123.

[52] García de Abajo, F. J. (2010) Optical excitations in electron microscope. *Reviews of modern physics*, **82**, 209–275.

[53] 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*. Ph.D. thesis.

[54] Ferrell, T. L., Warmack, R. J., Anderson, V. E., and Echenique, P. M. (1987) Analytical calculation of stopping power for isolated small spheres. *Phys. Rev. B*, **35**, 7365–7371.

[55] Rivacoba, A., Zabala, N., and Aizpurua, J. (2000) Image potential in scanning transmission electron microscopy. *Progress in Surface Science*, **65**, 1–64.

[56] Zabala, N. and Rivacoba, A. (1993) Electron energy loss near supported particles. *Phys. Rev. B*, **48**, 14534.

[57] Rivacoba, A., Apell, P., and Zabala, N. (1995) Energy loss probability of STEM electrons in cylindrical surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, **96**, 465–469.

[58] Joulain, K., Carminati, R., Mulet, J. P., and Greffet, J. J. (2003) Definition and measurement of the local density of electromagnetic states close to an interface. *Phys. Rev. B*, **68**, 245405.

[59] Boudarham, G., Feth, N., Myroshnychenko, V., Linden, S., García de Abajo, F. J., Wegener, M., and Kociak, M. (2010) Spectral imaging of individual split-ring resonators. *Phys. Rev. Lett.*, **105**, 255501.

[60] Jaswon, M. A. (1963) Integral equation methods in potential theory. I. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **275**, 23.

[61] Symm, G. T. (1963) Integral equation methods in potential theory. II. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, **275**, 33.

[62] Rizzo, F. J. (1967) An integral equation approach to boundary value problems of classicalelastostatics, QJ Appl. *Math*, **25**, 83.

[63] Cruse, T. A. (1969) Numerical solutions in three dimensional elastostatics. *International Journal of Solids and Structures*, **5**, 1259–1274.

[64] Lachat, J. C. (1976) J. 0. Watson, Effective numerical treatment of boundary integral equations. *Int. J. Num. Meth. Engng*, **10**, 991–1006.

[65] Gigante, A. (1990) A general algorithm for multidimensional Cauchy principal value integrals in the boundary element method. *Journal of Applied Mechanics*, **57**, 906–915.

[66] Fuchs, R. (1975) Theory of the optical properties of ionic crystal cubes. *Phys. Rev. B*, **11**, 1732–1740.

[67] Ouyang, F. and Isaacson, M. (1989) Surface plasmon excitation of objects with arbitrary shape and dielectric constant. *Philosophical Magazine Part B*, **60**, 481–492.

[68] Ouyang, F. and Isaacson, M. (1989) Accurate modeling of particle-substrate coupling of surface plasmon excitation in EELS. *Ultramicroscopy*, **31**, 345–349.

[69] Aizpurua, J., Howie, A., and García de Abajo, F. J. (1999) Valence-electron energy loss near edges, truncated slabs, and junctions. *Phys. Rev. B*, **60**, 11149–11162.

[70] Fredkin, D. R. and Mayergoyz, I. D. (2003) Resonant behavior of dielectric objects (electrostatic resonances). *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 253902.

[71] Sihvola, A., Yla-Oijala, P., Jarvenpaa, S., and Avelin, J. (2004) Polarizabilities of platonic solids. *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on*, **52**, 2226–2233.

[72] Mayergoyz, I. D., Fredkin, D. R., and Zhang, Z. (2005) Electrostatic (plasmon) resonances in nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **72**, 155412.

[73] Hohenester, U., Ditlbacher, H., and Krenn, J. R. (2009) Electron-Energy-Loss Spectra of Plasmonic Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 106801.

[74] Jung, J., Pedersen, T. G., Søndergaard, T., Pedersen, K., Larsen, A. N., and Nielsen, B. B. (2010) Electrostatic plasmon resonances of metal nanospheres in layered geometries. *Phys. Rev. B*, **81**, 125413.

[75] Gaul, L., Kögl, M., and Wagner, M. (2003) *Boundary element methods for engineers and scientists : an introductory course with advanced topics*. Springer Verlag.

[76] Zienkiewicz, O. C. and Morice, P. B. (1971) *The finite element method in engineering science*, vol. 7. McGraw-Hill London.

[77] Draine, B. T. and Flatau, P. J. (1994) Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *JOSA A*, **11**, 1491–1499.

[78] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., and Schatz, G. C. (2003) The optical properties of metal nanoparticles : the influence of size, shape, and dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 668–677.

[79] Prescott, S. W. and Mulvaney, P. (2006) Gold nanorod extinction spectra. *Journal of applied physics*, **99**, 123504–123504.

[80] Taflove, A. and Hagness, S. C. (1995) *Computational electrodynamics : the finite-difference time-domain method*, vol. 347. Artech House Boston.

[81] Javey, A., Nam, S. W., Friedman, R. S., Yan, H., and Lieber, C. M. (2007) Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics. *Nano letters*, **7**, 773–777.

[82] Myroshnychenko, V., Rodriguez-Fernandez, J., Pastoriza-Santos, I., Funston, A. M., Novo, C., Mulvaney, P., Liz-Marzan, L. M., and García de Abajo, F. J. (2008) Modelling the optical response of gold nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, **37**, 1792–1805.

[83] Sihvola, A. H., Yla-Oijala, P., Jarvenpaa, S., and Taskinen, M. (2007) Searching for electrostatic resonances in metamaterials using surface integral equation approach. *PIERS Online*, **3**, 118–121.

[84] Järvenpää, S., Taskinen, M., and Ylä-Oijala, P. (2003) Singularity extraction technique for integral equation methods with higher order basis functions on plane triangles and tetrahedra. *International journal for numerical methods in engineering*, **58**, 1149–1165.

[85] Egerton, R. F. (1996) *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope.*. Plenum Press, New York and London.

[86] Bréchignac, C., Cahuzac, P., Leygnier, J., and Sarfati, A. (1993) Optical response of large lithium clusters : Evolution toward the bulk. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 2036–2039.

[87] Weick, G. (2006) *Quantum dissipation and decoherence of collective excitations in metallic nanoparticles*. Ph.D. thesis, Universitätsbibliothek.

[88] Caloz, C. and Itoh, T. (2006) *Electromagnetic metamaterials : transmission line theory and microwave applications : the engineering approach*. Wiley-IEEE Press.

[89] Marqués, R., Martín, F., and Sorolla, M. (2008) *Metamaterials with negative parameter : theory, design, and microwave applications*. Wiley-Interscience.

[90] Seddon, N. and Bearpark, T. (2003) Observation of the inverse Doppler effect. *Science*, **302**, 1537.

[91] Klein, M. W., Enkrich, C., Wegener, M., Soukoulis, C. M., and Linden, S. (2006) Single-slit split-ring resonators at optical frequencies : limits of size scaling. *Optics letters*, **31**, 1259–1261.

[92] Grünberg, P. and Metawe, F. (1977) Light scattering from bulk and surface spin waves in EuO. *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1561–1565.

[93] Camley, R. E. and Grimsditch, M. (1980) Brillouin scattering from magnons in ferromagnetic thin films of polycrystalline iron. *Phys. Rev. B*, **22**, 5420–5425.

[94] Camley, R. E. and Mills, D. L. (1982) Surface polaritons on uniaxial antiferromagnets. *Phys. Rev. B*, **26**, 1280–1287.

[95] Remer, L., Lüthi, B., Sauer, H., Geick, R., and Camley, R. E. (1986) Nonreciprocal Optical Reflection of the Uniaxial Antiferromagnet MnF_2. *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 2752–2754.

[96] Jensen, M. R. F., Feiven, S. A., Parker, T. J., and Camley, R. E. (1997) Experimental determination of magnetic polariton dispersion curves in FeF_2. *Phys. Rev. B*, **55**, 2745–2748.

[97] Gloter, A., Douiri, A., Tencé, M., and Colliex, C. (2003) Improving energy resolution of EELS spectra : an alternative to the monochromator solution. *Ultramicroscopy*, **96**, 385–400.

[98] Kothleitner, G. and Hofer, F. (2003) EELS performance measurements on a new high energy resolution imaging filter. *Micron*, **34**, 211–218.

[99] Lucy, L. B. (1974) An iterative technique for the rectification of observed distributions. *The astronomical journal*, **79**, 745.

[100] Adorf, H. (1995) Hubble Space Telescope image restoration in its fourth year. *Inverse Problems*, **11**, 639.

[101] Shepp, L. A. and Vardi, Y. (1982) Maximum likelihood reconstruction for emission tomography. *Medical Imaging, IEEE Transactions on*, **1**, 113–122.

[102] Zimmerman, W. B. J. (2006) *Multiphysics modelling with finite element methods*. London.

[103] Zentgraf, T., Dorfmüller, J., Rockstuhl, C., Etrich, C., Vogelgesang, R., Kern, K., Pertsch, T., Lederer, F., and Giessen, H. (2008) Amplitude-and phase-resolved optical near fields of split-ring-resonator-based metamaterials. *Optics letters*, **33**, 848–850.

[104] Husnik, M., Klein, M. W., Feth, N., König, M., Niegemann, J., Busch, K., Linden, S., and Wegener, M. (2008) Absolute extinction cross-section of individual magnetic split-ring resonators. *Nature Photonics*, **2**, 614–617.

[105] Soukoulis, C. M., Linden, S., and Wegener, M. (2007) Physics : negative refractive index at optical wavelengths. *Science*, **315**, 47.

[106] Rossouw, D., Couillard, M., Vickery, J., Kumacheva, E., and Botton, G. A. (2011) Multipolar Plasmonic Resonances in Silver Nanowire Antennas Imaged with a Subnanometer Electron Probe. *Nano Letters*.

[107] Gómez-Medina, R., Yamamoto, N., Nakano, M., and García de Abajo, F. J. (2008) Mapping plasmons in nanoantennas via cathodoluminescence. *New Journal of Physics*, **10**, 105009.

[108] Dorfmüller, J., Vogelgesang, R., Weitz, R. T., Rockstuhl, C., Etrich, C., Pertsch, T., Lederer, F., and Kern, K. (2009) Fabry-Perot Resonances in One-Dimensional Plasmonic Nanostructures. *Nano Letters*, **9**, 2372–2377.

[109] Imura, K. and Okamoto, H. (2008) Development of novel near-field microspectroscopy and imaging of local excitations and wave functions of nanomaterials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **81**, 659–675.

[110] De Wilde, Y., Formanek, F., Carminati, R., Gralak, B., Lemoine, P. A., Joulain, K., Mulet, J. P., Chen, Y., and Greffet, J. J. (2006) Thermal radiation scanning tunnelling microscopy. *Nature*, **444**, 740–743.

[111] Yamamoto, N., Araya, K., and García de Abajo, F. J. (2001) Photon emission from silver particles induced by a high-energy electron beam. *Phys. Rev. B*, **6420**, 205419.

[112] Zagonel, L. F., et al. (2011) Nanometer scale spectral imaging of quantum emitters in nanowires and its correlation to their atomically resolved structure. *Nano Letters*, **11**, 568–573.

[113] Arenal, R., Stéphan, O., Kociak, M., Taverna, D., Loiseau, A., and Colliex, C. (2005) Electron energy loss spectroscopy measurement of the optical gaps on individual boron nitride single-walled and multiwalled nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 127601.

[114] Nelayah, J., Kociak, M., Stephan, O., García de Abajo, F. J., Tence, M., Henrard, L., Taverna, D., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzan, L. M., and Colliex, C. (2007) Mapping surface plasmons on a single metallic nanoparticle. *Nature Physics*, **3**, 348–353.

[115] Bosman, M., Keast, V. J., Watanabe, M., Maaroof, A. I., and Cortie, M. B. (2007) Mapping surface plasmons at the nanometre scale with an electron beam. *Nanotechnology*, **18**, 165505.

[116] Dereux, A., Girard, C., and Weeber, J. C. (2000) Theoretical principles of near-field optical microscopies and spectroscopies. *Journal Of Chemical Physics*, **112**, 7775–7789.

[117] García de Abajo, F. J. and Kociak, M. (2008) Probing the photonic local density of states with electron energy loss spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 106804.

[118] des Francs, G. C., Girard, C., Weeber, J. C., Chicane, C., David, T., Dereux, A., and Peyrade, D. (2001) Optical analogy to electronic quantum corrals. *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4950–4953.

[119] Stockman, M. I., Faleev, S. V., and Bergman, D. J. (2001) Localization versus delocalization of surface plasmons in nanosystems : can one state have both characteristics ? *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 167401.

[120] Datta, S. (1997) *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge Univ Pr.

[121] Ritchie, R. H. (1973) Surface plasmons in solids. *Surface Science*, **34**, 1–19.

[122] Echenique, P., Howie, A., and Wheatley, D. (1987) Excitation of dielectric spheres by external electron beams. *Philosophical Magazine B*, **56**, 335–349.

[123] García de Abajo, F. J. and Howie, A. (1998) Relativistic electron energy loss and electron-induced photon emission in inhomogeneous dielectrics. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5180–5183.

[124] Rivacoba, A. and Echenique, P. (1990) Surface corrections to bulk energy losses in scanning transmission electron microscopy of spheres. *Scanning Microscopy*, **4**, 73–78.

[125] Gervasoni, J. L. and Arista, N. R. (2003) Plasmon excitations in cylindrical wires by external charged particles. *Phys. Rev. B*, **68**, 235302.

[126] Zabala, N., Rivacoba, A., and Echenique, P. M. (1989) Energy loss of electrons travelling through cylindrical holes. *Surface Science*, **209**, 465–480.

[127] Ashley, J. C. and Emerson, L. C. (1974) *Surf. Sci.*, **41**, 615.

[128] Takimoto, N. (1966) Plasmon excitation by charged particles outside a metal film. *Phys. Rev.*, **146**, 366–374.

[129] Ritchie, R. H. (1957) Plasma losses by fast electrons in thin films. *Phy. Rev.*, **106**, 874.

[130] Bateman, H. (1954) Table of Integral Transforms, edited by A. *Erdelyi (McGraw0Hill, New York, 1954)*, **1**.