

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Mémoire**  
Présenté à

L'Université de Batna  
Faculté des Sciences  
Département de Physique

En vue de l'obtention du  
**DIPLOME DE MAGISTERE**

Spécialité : Mécanique et microstructure des matériaux

Par

**BENAZIEZ SAFIA**

*Etude Et Simulation Des Paramètres Définissant  
la Résonance Des Plasmons de surface*

Soutenu le : / / , devant le jury :

<b>Pr. CHAHDI Mohamed</b>	<b>Professeur</b>	<b>U. Batna</b>	<b>Président</b>
<b>Dr. DIBI Zohir</b>	<b>Maître de conférences</b>	<b>U. Batna</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. MAHAMDI Ramdane</b>	<b>Professeur</b>	<b>U. Batna</b>	<b>Examineur</b>
<b>Pr. CHAABI Abdelhafid</b>	<b>Professeur</b>	<b>U. Constantine</b>	<b>Examineur</b>

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**Mémoire**  
Présenté à

L'Université de Batna  
Faculté des Sciences  
Département de Physique

En vue de l'obtention du  
**DIPLOME DE MAGISTERE**

Spécialité : Mécanique et microstructure des matériaux

Par

**BENAZIEZ SAFIA**

*Etude Et Simulation Des Paramètres Définissant  
la Résonance Des Plasmons de surface*

Soutenu le : / / , devant le jury :

<b>Pr. CHAHDI Mohamed</b>	<b>Professeur</b>	<b>U. Batna</b>	<b>Président</b>
<b>Dr. DIBI Zohir</b>	<b>Maître de conférences</b>	<b>U. Batna</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Pr. MAHAMDI Ramdane</b>	<b>Professeur</b>	<b>U. Batna</b>	<b>Examineur</b>
<b>Pr. CHAABI Abdelhafid</b>	<b>Professeur</b>	<b>U. Constantine</b>	<b>Examineur</b>

# *Remerciement*

La préparation d'une mémoire est à la fois une démarche personnelle et un travail d'équipe. Au terme de cette étude, je tiens à exprimer ma reconnaissance et adresser mes très sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué d'une manière ou d'une autre, au bon déroulement et à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier tout d'abord mon directeur de thèse, DIBI Zohir, Maître de conférences à l'université de Batna, pour avoir bien voulu diriger ce travail et pour m'avoir constamment orientée et conseillée tout au long de ce dernier. Qu'il trouve ici mes très sincères remerciements et mon profond respect.

Je tiens également à présenter ma profonde gratitude à Monsieur CHAHDI Mohamed, professeur à l'université de Batna qui me fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et de présider le jury.

J'adresse à Monsieur MOHAMDI Ramdane, professeur à l'université de Batna, l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir voulu examiner mon travail et de faire partie du jury.

Je tiens également à remercier Monsieur CHAABI Abdelhafid, professeur à l'université de Constantine qui a accepté d'examiner mon travail et de faire partie du jury.

## Sommaire :

Introduction .....	2
Chapitre 1 : Etat de l'art	
Introduction .....	5
Les plasmons de surface .....	5
1.2 Les plasmons de surface délocalisé.....	6
1.2.1 Définition.....	6
1.2.2 Conditions d'existence des plasmons de surface.....	7
1.2.3 Propriétés fondamentales.....	11
1.2.3.1 Extension spatiale des champs.....	11
1.2.3.2 Longueur de propagation à l'interface.....	12
1.2.3.3 Relation de dispersion.....	13
1.3 Les plasmons de surface localisé.....	17
1.3.1 Définition.....	17
1.3.2 Diffusion de la lumière par des petites particules.....	18
1.3.3 Réponse optique d'une nanoparticule métallique.....	20
a. Modèle électrodynamique simple.....	21
b. Approximation quasi-statique.....	22
c. Théorie de Mie .....	23
d. Résonance plasmon de surface.....	24
Chapitre 2 : Capteurs basés sur la résonance des plasmon de surface	
Introduction .....	27
Capteur RPS.....	27
1.2. Biocapteurs d'Affinité RPS .....	27
1.3. Considérations de performance .....	28

1.4. Éléments d'identification .....	30
1.5. Formats de Détection.....	31
1.6. Mesure de réactions biochimiques de type « Key-lock » .....	33
1.7. Applications des capteurs RPS pour la détection des espèces chimiques et biologiques .....	34
1.8. Approche numérique : capteur RPS.....	35
2. Capteurs RPSL biologique.....	42
2.2. Détection de biomolécule .....	43
2.3. Détection de larges protéines et anticorps sur des réseaux de nanoparticules .....	43
2.3.1. Système anticorps-antigène .....	44
2.3.2. Système Avidine-Biotine .....	45
3. Capteur chimique .....	46
3.1. Les monocouches autoassemblés.....	46
3.2. Etude avec le thiol (MUA) .....	47
3.3. Étude avec la polymer (polyélectrolyte) .....	48
3.4. Capteur de glucose basé sur la résonance plasmon de Nanoparticules.....	48

### Chapitre 3 : Modélisation des propriétés des nanoparticules métalliques

Introduction .....	52
1. Propriétés optiques des métaux nobles.....	52
1. a. Réponse optique.....	52
1. b. Transitions intrabande .....	52
1. c. Transitions interbandes.....	53
1. d. Propriétés des nanoparticules métalliques.....	55
2. Résonance plasmon de surface.....	58
2.1 Effet de taille.....	58
2.2 Effet de forme.....	66

2.3. Effet de la matrice extérieure.....	70
2.4. Effet de température.....	71
2.5. Effet de couplage des nanoparticules métalliques en interaction.....	75
2.5.1. Théorie de milieu effective de Maxwell Garnett.....	75
2.5.2. Effet de la distance entre nanoparticules.....	79
Conclusion .....	85
Annexe .....	88
Bibliographie .....	104

# *Introduction*

## **Introduction**

Nanoscience et nanotechnologie sont des développements révolutionnaires récents de la science et de la technologie qui évoluent à un rythme très rapide. Elles sont conduites par le désir de fabriquer des matériaux avec des propriétés nouvelles et améliorées qui sont probables pour effectuer pratiquement sur tous les secteurs des sciences physique et chimique, les sciences biologiques, les sciences de santé, et autres champs interdisciplinaires de la science et de la technologie [1].

La plus fondamentale des limitations auxquelles se heurtent les efforts technologiques pour miniaturiser toujours davantage les dispositifs optiques de génération, de détection ou de traitement de l'information est le critère de Rayleigh: la propagation efficace de modes électromagnétiques radiatifs est limitée par les phénomènes de diffraction à des guides d'ondes ou à des ouvertures de dimensions transverses supérieures à la moitié de la longueur d'onde effective dans le milieu, c'est-à-dire à quelques dixièmes de micromètre dans le cas de la lumière visible.

Une autre approche à la miniaturisation des fonctions optiques s'inspire du guidage des signaux électriques de haute fréquence par des lignes métalliques d'épaisseur faible devant la longueur d'onde [2].

En effet, le fort confinement à l'interface métal/air du champ électromagnétique associé à ces ondes longitudinales ainsi que leur grande cohérence spatiale permettent d'imaginer des circuits et des dispositifs planaires largement sub-longueur d'onde. Des techniques de structuration de ces matériaux à l'échelle de la dizaine de nanomètres se développent en parallèle avec les moyens d'observation locale et de modélisation numérique de ces ondes non radiatives.

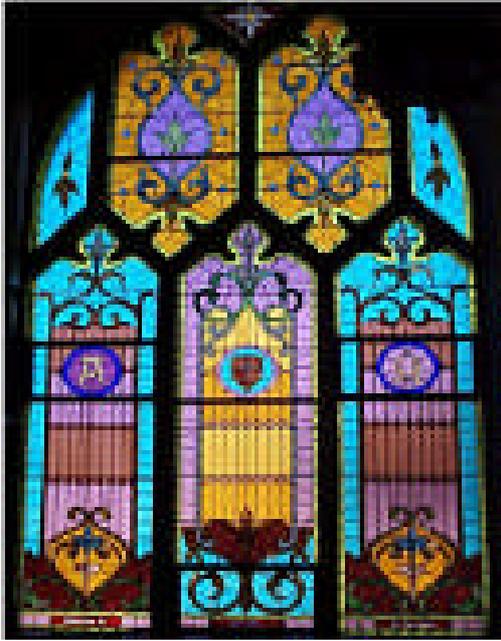
Les oscillations collectives de charges de surface sont appelées plasmons de surface ou encore plasmon-polariton lorsqu'on veut insister sur leur couplage avec le champ électromagnétique externe et on distinguera: - les plasmons guidés par la surface de couches minces métalliques planes, qui se propagent avec une vitesse de phase de l'ordre de celle de la lumière et les plasmons que l'on rencontre dans les particules métalliques de dimensions sub-longueur d'onde, il s'agit alors d'oscillation électroniques dipolaire limitées à la particule nanoscopique.

Nous avons organisé la présentation de ce mémoire en trois chapitres. Dans le premier, nous allons définir les plasmons de surface et énoncer les principales lois qui gouvernent leur comportement. L'accent sera mis sur le couplage de ces modes avec un champ électromagnétique externe et sur leur forte sensibilité aux caractéristiques locales de la surface. Nous décrirons le comportement des plasmons dans des films métalliques continus et dans les nanoparticules métalliques et la différence entre plasmons délocalisés et localisés.

Le deuxième chapitre est un état de l'art des capteurs basés sur la résonance des plasmons de surface. Nous décrivons les nanocapteurs et étudions les principes de détection de molécules biologiques et chimiques.

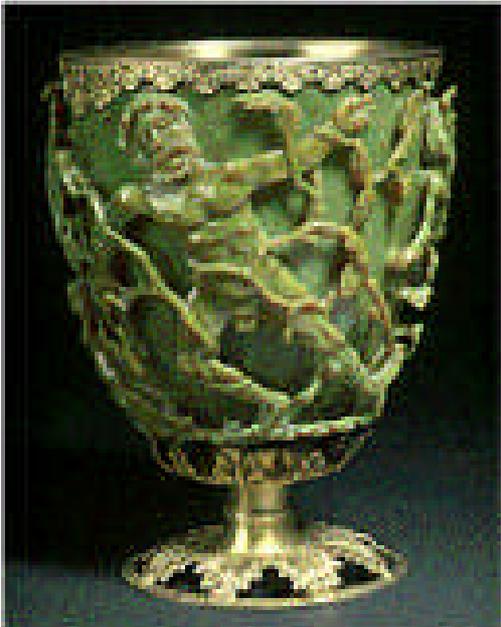
Dans le troisième chapitre, nous étudierons les propriétés des nanoparticules métalliques et d'abord l'effet de confinement diélectrique sur la réponse optique. Nous insisterons particulièrement sur l'origine et les propriétés remarquables de la résonance plasmon de surface (RPS) et de sa dépendance avec la taille, la forme, l'environnement diélectrique des nanoparticules, la température et le couplage des nanoparticules.

A la fin, on termine par une conclusion générale où on récapitule tous les résultats obtenus dans ce travail.



## *Chapitre 1*

### *Etat de l'art*



## Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une description des plasmons de surface comme des modes électromagnétiques de surface pouvant se coupler à la lumière suivant certaines conditions. Nous appelons ces modes provenant du couplage des plasmons de surface avec la lumière des polaritons de plasmons de surface. Nous pouvons diviser ces ondes de surface en deux groupes. Nous allons décrire dans un premier paragraphe les propriétés physiques caractéristiques des plasmons de surface délocalisés et dans un deuxième temps celles de plasmons de surface localisés.

### 1.1 Les plasmons de surface

Les métaux nobles peuvent être décrits assez convenablement par le modèle des électrons libres quant à leur structure électronique. Cette approche consiste à traiter les électrons de valence du métal comme un gaz d'électrons libres, ignorant le réseau métallique en première approximation. Un gaz dense de particules chargées est appelé un plasma et on parle d'un plasma d'électrons libres à l'intérieur d'un métal. Des oscillations de ce plasma peuvent se propager dans le volume du métal.

Le quantum d'excitation de ces oscillations longitudinales de la densité de charge est appelé un plasmon de volume. Il a une énergie  $\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{4\pi ne^2/m_0}$  où  $e$  et  $m_0$  sont respectivement la charge et la masse de l'électron libre, et  $n$  est la densité d'électrons qui est une valeur caractéristique du métal. Cette valeur de l'énergie plasmon est donc différente suivant le métal considéré, par exemple, pour l'argent  $\hbar\omega_p = 8980\text{meV}$ , pour l'or  $\hbar\omega_p = 9030\text{meV}$ .

Les oscillations collectives de charges de surface sont appelées plasmon de surface ou encore plasmon-polariton lorsqu'on veut insister sur leur couplage avec le champ électromagnétique externe.

Deux types de plasmons de surface peuvent être distingués.

- *Les plasmons de surface délocalisés* qui sont des plasmons de surface se propageant sur des surfaces métalliques planes.
- *Les plasmons de surface localisés* qui sont des excitations localisées du plasma

d'électrons à l'intérieur de petites structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres, par exemple des nanoparticules métalliques ou des rugosités de surface de certaines structures.

Dans le champ d'investigation de l'optique, l'un des aspects particulièrement attractif des plasmons de surface est la façon dont ils peuvent concentrer et guider la lumière dans des structures de tailles plus petites que les longueurs d'onde. Cela permet d'une part de faire fortement interagir les plasmons de surface avec leur environnement comme dans le cas de matériaux à l'interface avec le métal. D'autre part, cela rend possible la réalisation de structures guidantes ou de composants complexes sub-longueur d'onde à base de plasmons de surface.

## **1.2 Les plasmons de surface délocalisé**

### **1.2.1 Définition**

Une extension importante de la physique des plasmons est le concept de plasmon de surface [3]. La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces ondes sont associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal, on les appelle les plasmons de surface. Ce sont à la fois une excitation collective des électrons et une onde électromagnétique existant à la surface du métal. Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface, ce qui est une caractéristique des ondes de surface.

La figure 1.1 est une représentation schématique des oscillations de charges et présente la dépendance exponentielle du champ électrique associé. Ces modes de surface ont été étudiés historiquement tout d'abord par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons puis par interaction avec la lumière.

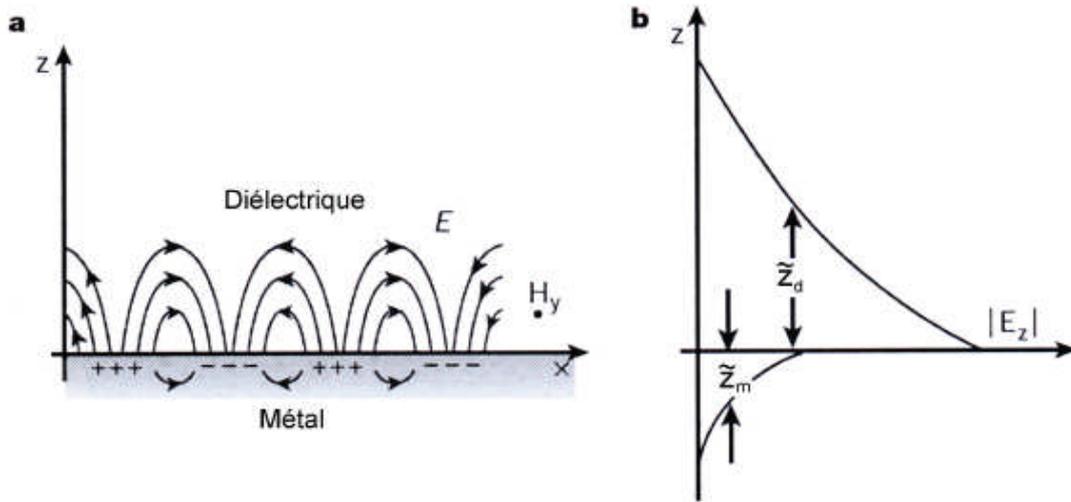


Fig. 1.1: (a) La propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal. (b) la composante normale du champ électrique du plasmon de surface selon la direction  $z$  perpendiculaire à l'interface [3].

### 1.2.2 Conditions d'existence des plasmons de surface

Pour déterminer les composantes du champ électromagnétique associé au plasmon de surface, nous modélisons le métal comme un milieu diélectrique de constante diélectrique  $\epsilon_m$ . Dans le modèle de Drude, la constante diélectrique du métal est donnée

par  $\epsilon_m = 1 - \frac{\omega^2}{\omega_p^2}$  où  $\omega_p$  est la pulsation des plasmons de volume (c'est une valeur

caractéristique du métal). Cette constante est négative pour une pulsation  $\omega$  inférieur à  $\omega_p$ .

Cependant, ce modèle ne rend pas compte de toute la complexité du métal, nous avons utilisé pour nos calculs une constante diélectrique complexe de la forme  $\epsilon_m = \epsilon_m' + i\epsilon_m''$  où  $\epsilon_m'$  est négatif.

Considérons donc les plasmons de surface comme une onde électromagnétique se propageant à l'interface plane entre un milieu diélectrique et un métal. La pulsation  $\omega$  de cette onde est liée au vecteur d'onde  $k$  par une relation de dispersion caractéristique. Nous allons chercher dans cette partie à trouver les conditions d'existence des plasmons de surface à partir des équations de Maxwell, et des conditions à la limite entre les deux

milieux.

Nous considérons deux milieux semi-infinis, l'un constitué d'un milieu diélectrique et l'autre d'un métal. Dans un premier temps nous considérerons un métal parfait non absorbant,  $\varepsilon_m'' = 0$ . La figure.1.2 présente le schéma du système, le plan  $xOy$  est défini comme celui de l'interface et la direction  $z$  est perpendiculaire à celle-ci. Le plasmon se propage selon la direction  $x$ , cela signifie que le système est invariant selon  $y$ .

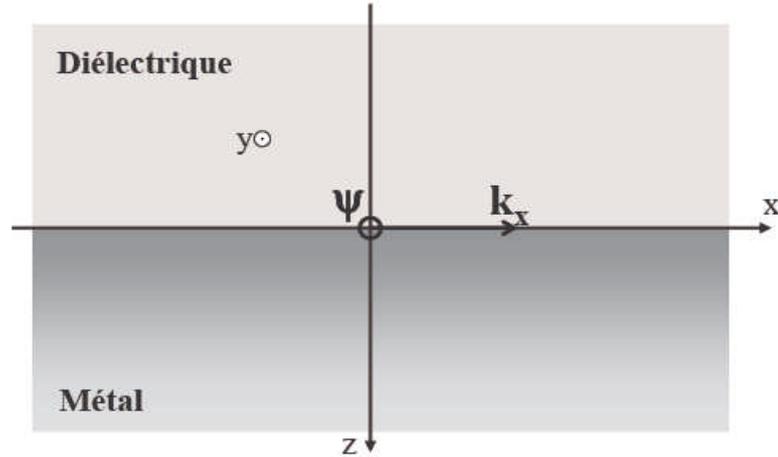


Fig. 1.2: Géométrie de l'interface métal diélectrique que nous considérons. La composante transverse  $\psi$  du champ est représentée, elle correspond à l'équation 1.1[3]

Dans ces conditions, si l'on considère une onde polarisée linéairement TE ou TM, nous définissons  $\psi_j$  comme étant la composante transverse du champ :

$$\psi_j = \begin{cases} E_{jy} & \text{cas TE} \\ H_{jy} & \text{cas TM} \end{cases} \quad (1.1)$$

où  $j = d; m$  pour signifier le milieu diélectrique ou le métal. Nous considérerons dans tout le calcul la dépendance des  $\psi_j$  avec le temps  $t$  en  $e^{i\omega t}$ , les relations de Maxwell aboutissent alors à l'équation de propagation :

$$\Delta \psi_j + \varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} \psi_j = 0 \quad (1.2)$$

Où  $\varepsilon_j$  est la constante diélectrique du milieu  $j$ . Nous savons que le champ  $\psi_j$  est évanescant dans la direction  $z$  dans les deux milieux, nous cherchons donc une solution qui traduise cette évanescence, sous la forme :

$$\begin{aligned} \text{-dans le métal : } z < 0 \quad \psi_m &= A_m e^{\alpha_m z} e^{i(k_x x - \omega t)} \\ \text{-dans le diélectrique : } z > 0 \quad \psi_d &= A_d e^{-\alpha_d z} e^{i(k_x x - \omega t)} \end{aligned} \quad (1.3)$$

Où les  $\alpha_j$  sont des constantes positives, pour prendre en compte l'évanescence, et  $k_x$  n'est pas un imaginaire pur pour traduire la propagation selon la direction  $x$ . Intéressons nous maintenant aux conditions à la limite entre les deux milieux.

Dans le cas de l'onde polarisée TE, à l'interface, ces conditions se traduisent par les relations :

$$\left. \frac{\partial E_d}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial E_m}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (1.4)$$

$$E_d|_{z=0} = E_m|_{z=0}$$

En remplaçant  $E_j$  dans ces relations par les valeurs des relations (1.3) nous obtenons les relations suivantes :

$$\begin{aligned} -\alpha_d A_d &= \alpha_m A_m \\ A_d &= A_m \end{aligned} \quad (1.5)$$

On obtient ainsi  $\alpha_m = -\alpha_d$  ce qui est impossible puisque les  $\alpha_j$  sont positifs. Ceci démontre que les plasmons de surface ne peuvent exister en mode TE.

Dans le cas d'une onde polarisée en mode TM, les conditions à l'interface s'expriment comme :

$$\left. \frac{1}{\varepsilon_d} \frac{\partial H_d}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{1}{\varepsilon_m} \frac{\partial H_m}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (1.6)$$

$$H_d|_{z=0} = H_m|_{z=0}$$

De même, nous obtenons les relations entre les  $\alpha_j$  et  $A_j$  :

$$-\frac{\alpha_d A_d}{\varepsilon_d} = \frac{\alpha_m A_m}{\varepsilon_m} \quad (1.7)$$

$$A_d = A_m$$

Il vient donc :

$$\frac{\alpha_d}{\varepsilon_d} = -\frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} \quad (1.8)$$

Et puisque  $\alpha_m$  et  $\alpha_d$  sont positifs, cette relation impose que  $\varepsilon_d \varepsilon_m < 0$ . Ces ondes électromagnétiques de surface, les plasmons, ne peuvent donc exister qu'à l'interface entre deux milieux de constants diélectriques opposés. Cette condition est vérifiée entre un diélectrique ( $\varepsilon_d > 0$ ) et un métal ( $\varepsilon_m < 0$ ). Ils existent uniquement en polarisation TM et dans la suite des calculs nous ne prendrons plus en compte que le cas  $\psi_j = H_j$ .

En remplaçant les  $H_j$  obtenus (relation (1.3)) dans l'équation de propagation (1.2), nous obtenons:

$$-\alpha_j^2 + k_x^2 = \varepsilon_j \frac{w^2}{c^2} \quad (1.9)$$

En utilisant dans cette équation le résultat de la relation de continuité (1.8), il vient alors:

$$k_x = \frac{w}{c} \left( \frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m} \right)^{1/2} \quad (1.10)$$

C'est le vecteur d'onde propagatif du plasmon dans la direction  $x$ , sur la surface métallique.

Nous considérons maintenant une partie dissipative du plasmon de surface en tenant compte de la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal. Le vecteur d'onde  $k_x$  du plasmon de surface est alors un nombre complexe,  $k_x = k'_x + ik''_x$  (où les  $k'_x$  et  $k''_x$  sont des nombres réels). En considérant  $|\varepsilon'_m| \gg \varepsilon''_m$ , nous obtenons alors :

$$k'_x = \frac{w}{c} \left( \frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d} \right)^{1/2} \quad (1.11)$$

$$k_x'' = \frac{\omega}{c} \left( \frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d'}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d'} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_m''}{2\varepsilon_m'^2} \quad (1.12)$$

Pour que  $k_x'$  soit réel, il faut que

$$\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d'}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d'} > 0$$

c'est-à-dire  $\varepsilon_d' < -\varepsilon_m'$  (avec  $\varepsilon_m' < 0$ )

Cette condition est plus restrictive que l'inéquation  $\varepsilon_d' \varepsilon_m' < 0$  donnée précédemment, et est également vérifiée dans le cas d'une interface métal-diélectrique.

Nous venons ainsi de donner les conditions d'existence du plasmon de surface. À partir des composantes calculées des champs électromagnétiques associés aux plasmons de surface, nous allons donner des ordres de grandeur des distances associées à ces modes, ainsi que quelques propriétés physiques caractéristiques.

### 1.2.3 Propriétés fondamentales

#### 1.2.3.1 Extension spatiale des champs

D'après ce qui précède, le champ magnétique du plasmon de surface dans les deux milieux s'écrit:

$$\begin{aligned} H_m &= H_0 e^{\alpha_m z} e^{i((k_x' + ik_x'')x - \omega t)} \\ H_d &= H_0 e^{-\alpha_d z} e^{i((k_x' + ik_x'')x - \omega t)} \end{aligned} \quad (1.13)$$

Les termes en  $e^{\pm \alpha_j z}$  traduisent l'évanescence dans les deux milieux. Les profondeurs de pénétration du champ dans les deux milieux sont caractérisées par la longueur  $\tilde{z}_j = 1/\alpha_j$ . Les  $\tilde{z}_j$  sont représentés sur la figure 1.1. D'après les équations (1.9) et (1.8), nous trouvons après calcul les valeurs des  $\alpha_j$ :

$$\alpha_m = \frac{w}{c} \left( \frac{\varepsilon_m'^2}{|\varepsilon_m' + \varepsilon_d|} \right)^{1/2} \quad \alpha_d = \frac{w}{c} \left( \frac{\varepsilon_d^2}{|\varepsilon_m' + \varepsilon_d|} \right)^{1/2} \quad (1.14)$$

Il vient alors :

$$\text{Dans le milieu métallique } \varepsilon_m \quad \tilde{z}_m = \frac{\lambda}{2\pi} \left( \frac{|\varepsilon_m' + \varepsilon_d|}{\varepsilon_m'^2} \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

$$\text{Dans le milieu diélectrique } \varepsilon_d \quad \tilde{z}_d = \frac{\lambda}{2\pi} \left( \frac{|\varepsilon_m' + \varepsilon_d|}{\varepsilon_d'^2} \right)^{1/2} \quad (1.16)$$

Pour le couple air-argent,  $\tilde{z}_{air} = 262 \text{ nm}$  et  $\tilde{z}_{Ag} = 39 \text{ nm}$  pour une longueur d'onde de 590 nm. Ces grandeurs traduisent la pénétration du champ dans les deux milieux, que l'on appelle l'épaisseur de peau du plasmon de surface[3].

Elles définissent également la profondeur à laquelle les plasmons sont susceptibles d'interagir avec la couche diélectrique. De plus, la relation de dispersion du plasmon sera très sensible à la modification de l'indice sur la distance correspondant à la profondeur de pénétration, et donc à la présence et à l'épaisseur d'une couche diélectrique à la surface du métal.

### 1.2.3.2 Longueur de propagation à l'interface

Dans la relation (1.13), le terme en  $e^{-k_x''x}$  traduit l'atténuation dans la direction de propagation  $x$ . L'intensité des plasmons de surface se propageant le long de l'interface plane, décroît en  $e^{-2k_x''x}$ . La longueur  $L_i$  caractérisant l'absorption des plasmons dans le métal est donc donnée par :

$$L_i = \frac{1}{2k_x''} = \frac{c}{w} \left( \frac{\varepsilon_m' + \varepsilon_d}{\varepsilon_m' \varepsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_m'^2}{\varepsilon_m''} \quad (1.17)$$

Dans le domaine de longueur d'onde du visible,  $L_i$  atteint une longueur de l'ordre de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  dans l'argent. Pour une longueur d'onde de 590 nm, nous trouvons pour une interface Ag-air :  $L_i = 52.9 \mu\text{m}$ .

### 1.2.3.3 Relation de dispersion

D'après les calculs précédents, nous connaissons le vecteur d'onde du plasmon de surface  $k_x$ . Celui-ci est complexe, cependant pour définir la dispersion du plasmon, seule la partie propagative importe, c'est à dire la partie réelle. A partir de la relation (1.10), nous pouvons tracer la pulsation  $\omega$  du plasmon de surface en fonction du vecteur d'onde  $k$ . La figure 1.3 représente la relation de dispersion.

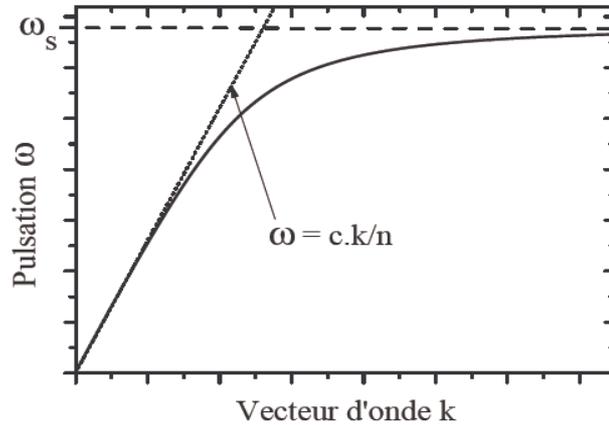


Fig. 1.3: Relation de dispersion du plasmon de surface se propageant entre l'argent et un milieu diélectrique d'indice  $n$ . La droite correspondant à  $\omega = ck/n$  est la droite de lumière dans le milieu d'indice  $n$  [4].

– pour les petits vecteurs d'onde, la relation de dispersion du plasmon de surface est très proche de la droite de lumière (relation de dispersion de la lumière dans le milieu diélectrique d'indice optique  $n_d$  formant l'interface avec le métal), d'équation  $\omega = k_x c / n_d$ . La relation de dispersion du plasmon de surface s'en éloigne ensuite lorsque le vecteur d'onde augmente.

– pour les grands vecteurs d'onde,  $\omega$  tend vers  $\omega_s = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_d}$  où  $\omega_p$  est la pulsation des plasmons de volume. La relation de dispersion possède une asymptote horizontale. Le plasmon de surface existe donc pour une pulsation  $\omega$  inférieure à  $\omega_s$ .

La courbe de dispersion du plasmon de surface est toujours située sous celle de la lumière dans le milieu correspondant. Pour une énergie (une pulsation) donnée, le vecteur d'onde du plasmon est toujours plus grand que celui de la lumière.

Imaginons alors une onde lumineuse incidente, provenant du milieu diélectrique, directement sur la surface du milieu métallique, la projection de son vecteur d'onde sera toujours plus petite que le vecteur d'onde du plasmon de surface. Cela interdit tout couplage entre la lumière radiative et le plasmon de surface, on dit que le plasmon de surface est une onde non-radiative.

Pour provoquer le couplage du plasmon de surface avec la lumière, il faudra d'abord augmenter son vecteur d'onde, par exemple en éclairant la surface du métal par l'onde TM évanescente s'échappant d'un guide d'onde (prisme en réflexion total ou fibre), ou encore en utilisant une surface de rugosité bien contrôlée et périodique, comme par exemple celle d'un réseau métallique. Dans ces deux cas, la nouvelle courbe de dispersion de la lumière croise celle du plasmon de surface et un transfert d'énergie peut avoir lieu entre les deux modes. Dans la suite, nous présentons successivement la méthode ATR (*Attenuated Total Reflexion*) puis le couplage par réseau.

- Couplage par prisme : méthode (ATR)

La méthode dite ATR (*Attenuated Total Reflexion*) est la plus employée pour exciter les plasmons de surface. Elle fut mise en pratique pour la première fois par *A. Otto* puis par *E.Kretschmann* qui utilisent un prisme comme coupleur (figure 1.4) [4,5].



Figure 1.4 : Représentation des deux méthodes dites ATR: à gauche, configuration de Kretschmann-Raether, à droite, configuration d'Otto.

Si le faisceau incident ne se propage plus dans le vide, mais dans un milieu d'indice  $n$  et s'il arrive sous un angle d'incidence  $\theta$ , alors la composante tangentielle du vecteur d'onde des photons est augmentée et vaut:

$$k_x = \sqrt{\varepsilon_p} \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (1.18)$$

Pour un angle spécifique  $\theta$ , la condition de couplage est obtenue par l'équation:

$$k_x = k_{sp} \rightarrow \sqrt{\varepsilon_p} \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (1.19)$$

Ce couplage est représenté sur la figure 1.5. Dans les deux configurations précédentes, le principe est de coupler la lumière incidente avec les plasmons de surface. Rappelons que ces plasmons sont des oscillations quantifiées et collectives d'électrons libres à l'interface d'un métal et d'un diélectrique. Ce couplage peut être provoqué par réflexion totale d'une onde optique injectée sur l'interface opposée. L'onde évanescente pénétrant la couche métallique permet d'exciter un plasmon de surface à l'interface métal/diélectrique extérieur.

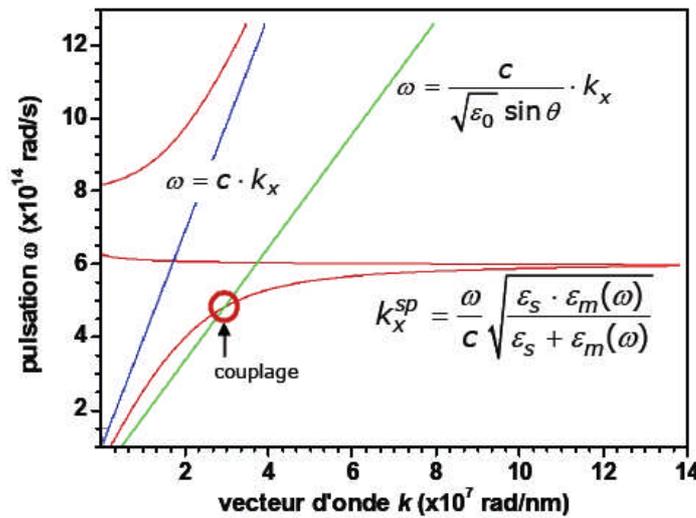


Figure 1.5 : Relation de dispersion des plasmons de surface pour un système Prisme/métal

- Couplage par réseau

Si l'interface métal/diélectrique est périodiquement déformée d'un pas de  $a$ , l'onde optique incidente est diffractée sous différents angles suivant les caractéristiques du réseau de diffraction. Lorsqu'un photon arrive sur ce type de surface, il y aura un « allongement » de la composante ( $k_x$ ) du vecteur d'onde de la lumière d'une quantité ( $\pm \Delta k_x$ ) tel que :

$$\sqrt{\varepsilon_p} \frac{\omega}{c} \sin \theta = k_{sp}(\omega) \pm n \frac{2\pi}{a} = k_{sp}(\omega) \pm \Delta k_x \quad (1.20)$$

Avec  $n$  un entier relatif. Cette expression se généralise en posant  $\Delta k_x$ , comme le terme qui traduit les perturbations associées au réseau ou à la rugosité de surface par rapport à la surface plane.

Dans ce cas, le couplage de plasmon de surface peut se traduire graphiquement en décalant la courbe de dispersion de plasmons de surface d'une quantité  $\pm \Delta k_x$  (figure 1.6).

On peut donc ramener la relation de dispersion des PS dans le cône de lumière, ce qui permet de coupler les plasmons de surface avec une onde électromagnétique grâce au réseau.

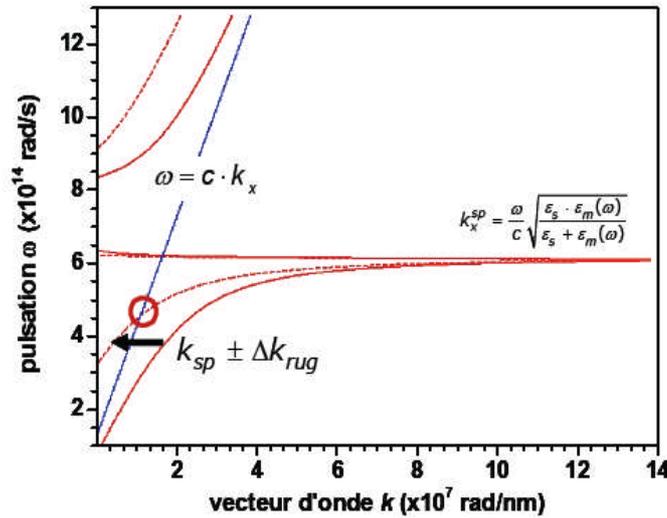


Figure 1.6 : Relation de dispersion des plasmons de surface pour un système prisme/métal/réseau.

### 1.3 Les plasmons de surface localisé

#### 1.3.1 Définition

Un des aspects les plus intéressants des nanoparticules métalliques est que leurs propriétés optiques dépendent fortement de leur taille. Éclairé en lumière blanche, l'or massif "brille" d'une teinte jaune (en réflexion) tandis qu'une lame de verre couverte d'un film mince d'or apparaît bleu (en transmission). En outre, la couleur d'une solution colloïdale d'or varie continûment du bleu à l'orange, en passant par différentes teintes pourpres et rouges, lorsque la taille des nanoparticules est réduite jusqu'à 3 nm [1,6,7] (voir Fig. 1.7).

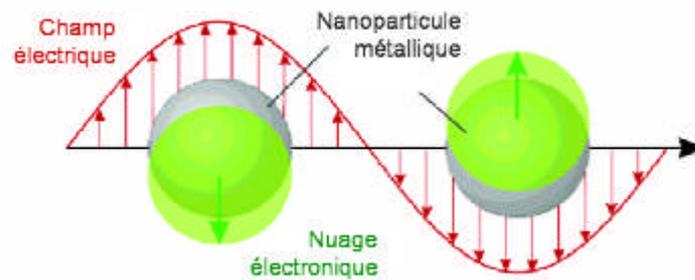
Lorsque leur taille est petite devant la longueur d'onde, les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont dominées par l'oscillation collective des électrons de conduction (*plasmon de surface localisé*) induite par interaction avec un rayonnement électromagnétique.



Fig. 1.7: Photographie en lumière blanche, en transmission (a) et en réflexion (b), de solutions colloïdales contenant des nanoparticules sphériques de différentes tailles. [7].

Le champ électrique du rayonnement incident induit la formation d'un dipôle dans la nanoparticule (voir Fig. 1.8). Une force de rappel s'oppose alors aux déplacements des électrons par rapport au centre de la particule (*confinement spatial*). Comme pour un oscillateur harmonique mécanique, l'oscillation des charges dans la nanoparticule est résonante pour une certaine fréquence d'excitation (*résonance plasmon*). Seuls les métaux possédant des électrons libres (essentiellement l'or, l'argent, le cuivre, et les métaux alcalins) possèdent des résonances plasmons dans le spectre visible, et présentent pour cette raison de telles couleurs intenses. La fréquence de résonance plasmon est déterminée par la force de rappel des électrons de conduction, laquelle dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la composition, la taille (voir Fig. 1.7) et la forme des particules

[6,7,8].



*Fig. 1.8: Schéma illustrant l'action d'un champ électromagnétique sur le plasmon d'une nanoparticule métallique, montrant le déplacement du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule [9].*

### 1.3.2 Diffusion de la lumière par des petites particules

Lorsqu'une particule est illuminée par une onde électromagnétique, deux principaux phénomènes physiques se produisent (figure 1.9). Le premier est la diffusion. Lorsqu'une particule est illuminée par un champ électromagnétique, les charges électriques présentes dans l'obstacle, oscillent sous l'action du champ électrique incident. Chaque charge déplacée réémet à son tour un champ électromagnétique dans toutes les directions. Le champ diffusé par la particule correspond à la superposition du champ incident et des champs réémis par toutes les charges de l'obstacle.

Le deuxième phénomène, appelé absorption, provient du fait qu'une partie de l'énergie électromagnétique incidente sera convertie sous une autre forme (sous forme d'énergie thermique principalement) par les différentes charges en mouvement.

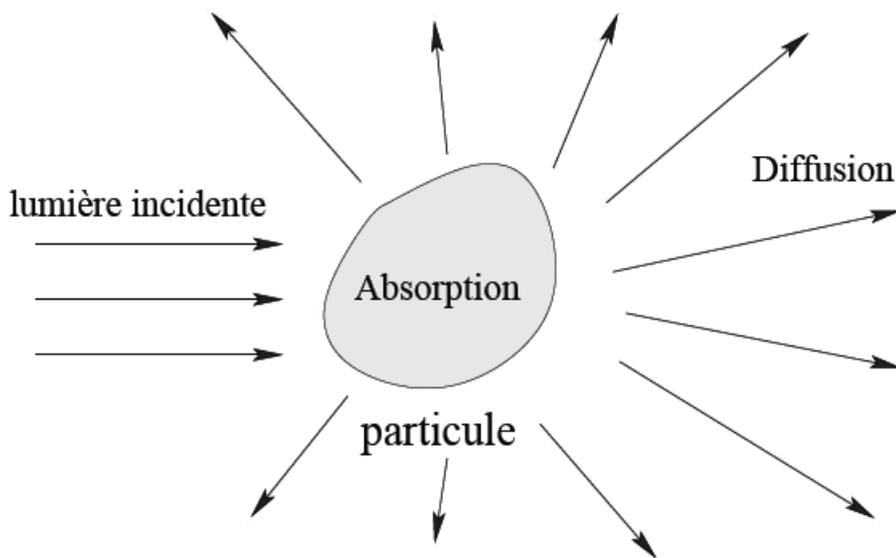


Fig. 1.9 – Diffusion par une particule.

Tout le monde connaît ces phénomènes au travers de leurs plus belles manifestations telles que le bleu du ciel, les arcs-en-ciel et la couleur laiteuse des nuages et du lait. Malheureusement, la forme, la composition chimique et la taille de la particule diffusante vont jouer un rôle très important. Quand une particule est illuminée par une lumière incidente, la distribution angulaire de la lumière diffusée, ainsi que l'absorption, dépendent de la nature même de la particule. Le nombre de possibilités à étudier est donc pratiquement infini et la résolution des équations de Maxwell n'est possible que pour certains cas bien particuliers.

L'étude de l'interaction lumière-particule est classiquement séparée en trois régimes en fonction de la taille de la particule par rapport à la longueur d'onde incidente : les régimes macroscopique, mésoscopique et microscopique.

L'optique des systèmes macroscopiques est un régime où la longueur d'onde de la lumière incidente  $\lambda$  est beaucoup plus courte que la dimension  $d$  des objets diffuseurs. Citons comme exemple, l'interaction de la lumière avec une lentille d'un microscope. Les principaux phénomènes sont la réflexion et la réfraction qui sont particulièrement bien décrits par l'optique géométrique.

L'optique des systèmes microscopiques s'intéresse aux interactions de la lumière

avec des objets dont la taille est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du champ incident ( $\lambda \gg d$ ). L'approximation non-retardée est valable à ces échelles. Elle consiste à négliger les effets magnétiques. On parle alors de "régime non-retardé" ou "d'approximation électrostatique".

Dans ce cas, les équations de Maxwell sont grandement simplifiées et autorisent une résolution analytique dans de nombreux problèmes d'intérêt pratique. Rayleigh fut le premier à énoncer ce type de résultat. Il permet notamment d'expliquer la couleur bleu du ciel qui provient de la diffusion de la lumière visible par les petites particules et molécules qui composent l'atmosphère.

Lorsque les objets diffuseurs sont de tailles comparables à la longueur d'onde, on parle du régime mésoscopique. Pour le domaine des longueurs d'onde visibles, cela signifie que les particules interagissant avec la lumière ont une taille comprise entre 100 nm et 1  $\mu$ m.

Hormis la description par une fonction diélectrique, aucune approximation des équations de Maxwell n'est satisfaisante pour décrire de tels systèmes. Seules quelques géométries permettent la séparation de variables dans le système d'équations aux dérivées partielles issu des équations de Maxwell. Depuis une dizaine d'année, la nanophotonique, l'optique miniaturisée, et les microscopes à champ proche connaissent un développement important.

Une bonne connaissance des phénomènes physiques associés aux systèmes mésoscopiques et nanoscopiques y est primordiale.

### **1.3.3 Réponse optique d'une nanoparticule métallique**

Nous nous intéressons à l'interaction entre une nanoparticule métallique sphérique (de volume  $V$ , de constante diélectrique  $\mathcal{E}(w, R)$  insérée dans une matrice diélectrique solide de constante diélectrique  $\mathcal{E}_m$ ) et une onde plane électromagnétique polarisée linéairement. La nanoparticule est susceptible d'absorber et de diffuser une partie de la puissance du champ incident.

#### **a. Modèle électrodynamique simple**

On considère que le champ extérieur polarise la nanoparticule de manière uniforme. Chaque élément de volume  $dV$  est assimilé à un dipôle élémentaire générant un champ  $dE_{dep}$ . Le champ de dépolarisation  $E_{dep}$  est la somme volumique de ces contributions dipolaires retardées calculées au centre de la nanoparticule [10]. En se limitant aux termes d'ordre 3 en  $x$ , il s'écrit :

$$E_{dep} = \left( 1 - x^2 + i \frac{2x^3}{3} \right) \frac{P}{3\varepsilon_0\varepsilon_m} \quad (1.21)$$

où  $P$  est la polarisation volumique de la nanoparticule (supposée uniforme). A l'ordre 0, on retrouve l'expression du champ de dépolarisation statique dans une sphère polarisée uniformément.

Le champ à l'intérieur de la nanoparticule  $E_{int}$  est la somme du champ extérieur et du champ de dépolarisation. Il est donc proportionnel à  $E$ .

$$E_{int} = E + E_{dep} \quad (1.22)$$

Le moment dipolaire de la nanoparticule  $p = PV$  est proportionnel au champ extérieur appliqué via la polarisabilité  $\alpha$ .

$$p = \varepsilon_0\varepsilon_m\alpha E \quad (1.23)$$

La polarisabilité se déduit aisément des équations (1.21) et (1.22). Elle s'écrit à l'ordre 3 en  $x$  :

$$\alpha = 3V \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - (\varepsilon - 1)x^2 - i \frac{2}{3}(\varepsilon - 1)x^3} \quad (1.24)$$

On définit les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion par :

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{abs} + W_{diff}}{I_0} \quad (1.25)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0} \quad \sigma_{diff} = \frac{W_{diff}}{I_0}$$

où  $W_{abs}$  et  $W_{diff}$  sont respectivement les puissances absorbée et diffusée et  $I_0$  l'intensité du faisceau incident. La première étant liée à la partie du dipôle induit en quadrature par rapport au champ imposé et la seconde au carré de ce dipôle induit, ces

sections efficaces se déduisent de  $\alpha$  par [11] :

$$\sigma_{ext} = k \text{Im}[\alpha] \quad (1.26)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (1.27)$$

### b. Approximation quasi-statique

Les dimensions des nanoparticules considérées dans ce manuscrit sont faibles devant  $\lambda$ . L'interaction du champ  $E$  avec une nanoparticule satisfaisant la condition de  $x \ll 1$  peut donc être traitée en considérant le champ appliqué comme statique. Nous ne retiendrons donc que les termes d'ordre 0 (indépendants de  $x$ ) dans les équations (1.21) et 1.24.

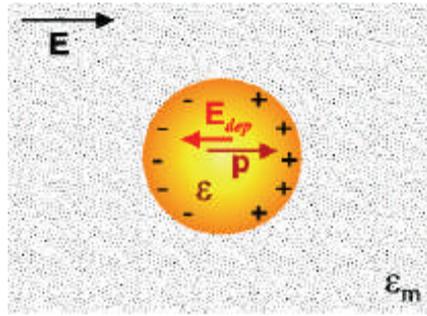


Fig.1.10 : Interaction entre une nanoparticule métallique de rayon  $R$  et un champ extérieur dans l'approximation quasistatique [11].

Dans le cadre de l'approximation quasistatique (ou dipolaire), le champ appliqué crée une distribution de charges accumulées à l'interface nanoparticule/matrice. Cette distribution est assimilée à un petit dipôle unique  $p$  (Fig.1.10). Le champ  $E_{int}$  et la polarisabilité de la nanoparticule s'écrivent:

$$E_{int} = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E \quad (1.28)$$

La polarisabilité de la nanoparticule s'écrit finalement :

$$\alpha = 3V \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.29)$$

Les sections efficaces s'écrivent donc :

$$\sigma_{ext} = 3V\epsilon_m^{3/2} \frac{w}{c} \frac{3\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (1.30)$$

$$\sigma_{diff} = (3V)^2 \epsilon_m^2 \left(\frac{w}{c}\right)^4 \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (1.31)$$

On retrouve la dépendance en  $w^4$  de  $\sigma_{diff}$ , caractéristique de la diffusion Rayleigh de particules nanométriques. Pour une même nanoparticule, le rapport des sections efficaces de diffusion et d'extinction est proportionnel au volume  $V$  :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \quad (1.32)$$

### c. Théorie de Mie:

La solution générale du problème de diffraction d'une sphère simple de taille arbitraire dans le cadre d'électrodynamiques était d'abord donnée par Mie en 1908 [1,12]. C'était la variation de couleur des solutions colloïdales d'or qui motivé Mie pour s'appliquer la théorie générale d'extinction de lumière à des petites particules. Il a appliqué les équations de Maxwell avec des conditions aux limites appropriées dans les coordonnées sphériques en utilisant des expansions multipolaires des champs électriques et magnétiques incidents et a offert un calcul électrodynamique exact de l'interaction de la lumière avec les nanoparticules métalliques sphériques. La théorie décrit l'extinction (absorption et diffusion) des particules sphériques des tailles arbitraires.

Les sections efficaces d'extinction et de diffusion s'expriment alors comme la somme de contributions multipolaires [1,6,12,13,14] :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re\{a_n + b_n\} \quad (1.33)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left\{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \right\} \quad (1.34)$$

Les coefficients  $a_n$  et  $b_n$  sont définis par :

$$\begin{aligned}
 a_n &= \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)} \\
 b_n &= \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)}
 \end{aligned}
 \tag{1.35}$$

$\psi_n$  et  $\xi_n$  sont les coefficients de Ricatti-Bessel d'ordre  $n$  et le prime dénote la dérivée, les paramètres  $x$  et  $m$  sont la taille de la nanosphère et son indice de réfraction.

#### d. Résonance plasmon de surface

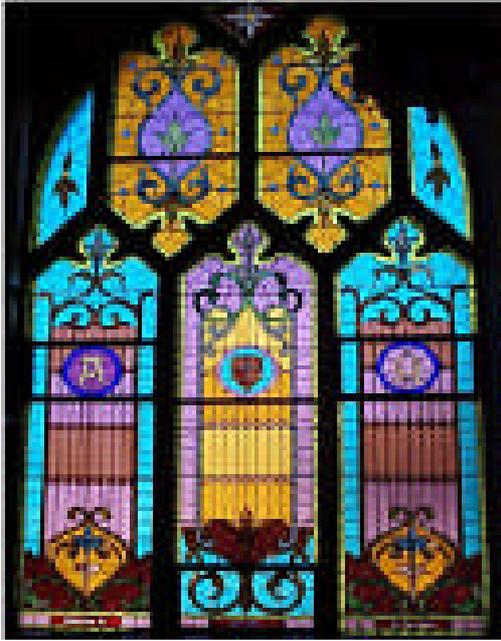
Lors de l'excitation des électrons de conduction engendrée par l'interaction avec un champ électromagnétique extérieur, il existe parfois une condition de résonance. En effet, les constantes diélectriques dépendent de la longueur d'onde employée et d'après l'équation (1.28), l'exaltation du champ à l'intérieur de la nanoparticule est susceptible d'être résonante à condition qu'il existe une pulsation  $w_r$  qui minimise le module du dénominateur  $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ . Cette condition peut être satisfaite dans les métaux pour lesquels la partie réelle de la constante diélectrique est négative dans le domaine optique.

Au voisinage de  $w_r$ , le confinement diélectrique conduit à une résonance dans le spectre d'absorption et de diffusion d'une nanoparticule métallique: c'est le phénomène de résonance plasmon de surface. D'un point de vue classique, le champ extérieur exerce une force sur les électrons qui constituent la nanoparticule métallique.

Le champ polarise donc le cortège électronique en créant une accumulation de charges négatives d'un côté de la nanoparticule. A résonance, le centre de masse du nuage électronique oscille à la fréquence du champ appliqué autour de sa position d'équilibre. En oscillant, la densité surfacique de charge rayonne un champ dont l'intensité, proportionnelle à  $\sigma_{diff}$ , est maximale à  $w_r$ .

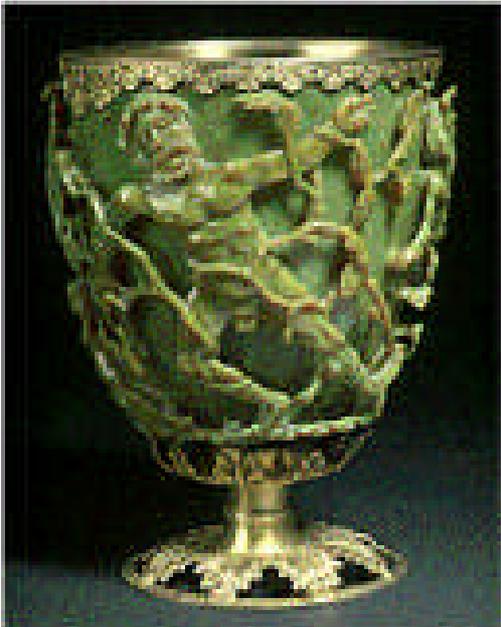
De nombreux paramètres entrent en jeu dans la position et la largeur de la résonance plasmon. Sa position dépend bien évidemment de la nature du métal (dans le vert pour l'or et le bleu pour l'argent), mais aussi de la matrice. Enfin, la taille et la forme des nanoparticules jouent aussi un rôle.





## *Chapitre 2*

# *Capteurs basés sur la résonance des plasmon de surface*



## **Introduction**

Les applications basées sur le principe de la résonance des plasmons de surface sont nombreuses. Elles varient du diagnostic à la détection des molécules aux applications en photonique [15,16].

Dans ce même contexte, le besoin important de disposer d'instruments performants pour la détection chimique et biologique connaît aussi un essor et un développement considérable en raison de la forte demande en médecine ou pour le contrôle alimentaire.

### **1. Capteurs RPS**

En principe, les capteurs RPS sont des réfractomètres en couche mince qui mesurent les changements dans l'indice de réfraction se produisant sur la surface d'un film métallique soutenant des plasmons de surface. Les plasmons de surface excités par une propagation d'une onde lumineuse le long d'un film métallique, et leurs champs évanescents sondent le milieu (échantillon) en contact avec le film. Un changement de l'indice de réfraction du diélectrique provoque un changement en constante de propagation du plasmon de surface, qui change selon les conditions de couplage les caractéristiques de l'onde lumineuse couplée avec les plasmons de surface (par exemple, angle de couplage, longueur d'onde de couplage, intensité, phase) [17].

Sur la base de quelle propriété de l'onde lumineuse modulé par les plasmons de surface est mesuré, les capteurs RPS sont classifiés en capteurs avec modulation angulaire, longueur d'onde, intensité, ou modulation de phase.

#### **1.2. Biocapteurs d'Affinité RPS**

Les biocapteurs d'affinité RPS sont des dispositifs de sensation (détection) qui consistent des éléments biologiques d'identification qui permettent d'identifier et peuvent en effet réagir avec le cible choisie et le transducteur RPS, qui traduit l'événement de liaison en un signal de sortie.

Les éléments biologiques d'identification sont immobilisés à la proximité de la surface du film métallique soutenant les plasmons de surface (fig.2.1).

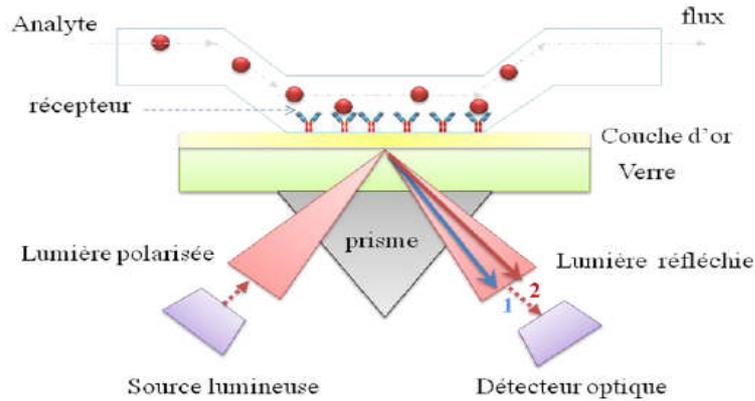


Figure 2.1 : Principe de fonctionnement d'un biocapteur RPS.[16]

Les molécules cibles qui sont dans l'échantillon liquide en contact avec la sonde RPS réagissent avec les éléments de reconnaissance, et produisent une augmentation de l'indice de réfraction sur la surface de la sonde, qui peut être optiquement mesurée.

Le changement de l'indice de réfraction obtenu par la capture des biomolécules dépend de la concentration des molécules cibles sur la surface de la sonde et des propriétés des molécules. Si l'attache se produit dans une couche mince, d'épaisseur,  $h$  sur la surface de la sonde, la réponse de la sonde est proportionnelle au changement  $\Delta n$ , qui peut être exprimé comme suit [19]:

$$\Delta n = \left( \frac{dn}{dc} \frac{\Gamma}{h} \right) \quad (2.1)$$

Où  $(dn/dc)$  dénote l'incrément d'indice de réfraction des molécules de la cible (généralement 0.1 - 0.3 mL/g [19]) et  $\Gamma$  dénote la concentration surfacique en mass/area.

### 1.3. Considérations de performance

Les caractéristiques de performance principales des biocapteurs RPS inclut, la sensibilité, linéarité, résolution, exactitude, reproductibilité, et limite de détection [17,19].

#### - 1.3.1. Sensibilité

La sensibilité du capteur est le rapport du changement du rendement de la sonde au changement de la quantité à mesurer (par exemple, concentration de cible). La sensibilité d'un biocapteur d'affinité RPS dépend de la sensibilité de deux facteurs du rendement de la sonde (par exemple, angle ou longueur d'onde résonnant) à l'indice de réfraction et l'efficacité de la conversion de l'attache en changement de l'indice de réfraction. La

sensibilité d'une sonde RPS à un indice de réfraction  $S_{RI}$  peuvent être exprimés comme le produit de deux termes:

$$S_{RI} = \frac{\delta Y}{\delta n_{ef}} \frac{\delta n_{ef}}{\delta n_d} \quad (2.2)$$

Où  $Y$  dénote le rendement de la sonde. Le premier terme décrit la sensibilité du rendement de la sonde à l'indice effective des plasmons de surface et dépend de la méthode d'excitation des plasmons et l'approche de modulation utilisée. Le deuxième terme décrit la sensibilité de l'indice effective des plasmons de surface à l'indice de réfraction et est indépendant de la méthode de modulation et la méthode d'excitation.

### - 1.3.2. Résolution

La résolution est une caractéristique de performance principale d'une sonde RPS et limite une autre caractéristique de performance importante "la limite de détection (LOD)". La résolution d'un capteur RPS est définie comme le plus petit changement de l'indice de réfraction volumique qui produit un changement discernable du rendement de la sonde.

La résolution d'une sonde RPS,  $r_{RI}$ , est typiquement exprimé en termes de la déviation du bruit du rendement de la sonde,  $\sigma_{so}$ , traduit à l'indice de réfraction du milieu volumique,  $r_{RI} = \sigma_{so} / S_{RI}$ , où  $S_{RI}$  est la sensibilité d'indice de réfraction en volume.

Les capteurs RPS de toutes les approches de modulation ont besoin de mesurer l'intensité de l'onde lumineuse couplée avec les plasmons de surface pour déterminer le rendement de la sonde. Par conséquent, leur résolution est limitée par le bruit dans l'intensité de la lumière détectée.

### -1.3.3. Limite de détection:

La limite de détection (LOD) est habituellement définie comme la concentration de cible qui produit un rendement de sonde correspond à 3 écarts type de rendement de la sonde mesurée pour un échantillon blanc. LOD peut être prévue seulement quand les paramètres d'interaction entre la cible et les éléments biologiques de reconnaissance et du transport de masse sur la surface de sonde sont connus. Cependant, la plus petite concentration surfacique discernable peut être déterminée indépendamment de ces facteurs. Le changement minimum de la masse moléculaire capturé par les éléments de reconnaissance  $\sigma_{\Gamma}$  dépend de la sensibilité de la sonde et le bruit dans le rendement de la sonde :

$$\sigma_{\Gamma} = \frac{\sigma_{so}}{S_h} \frac{h}{\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{vol}} \quad (2.3)$$

$(\partial n / \partial c)_{vol}$  dénote l'incrément de l'indice de réfraction de volume de la concentration moléculaire, et  $S_h$  dénote la sensibilité de l'indice de réfraction du rendement de la sonde au changement d'indice de réfraction dans la couche sensible d'une épaisseur  $h$ .

#### 1.4. Éléments d'identification

Différents genres d'éléments biologiques de reconnaissance ont été utilisés dans les biocapteurs d'affinité RPS (fig.2.2). Les anticorps restent de très loin l'élément biologique le plus fréquemment utilisé. Ils peuvent offrir une affinité et spécificité élevées contre la cible. D'ailleurs, les anticorps contre de nombreuses molécules de cible sont maintenant disponibles dans le commerce. Le développement des anticorps de haute qualité est, cependant, un processus plutôt cher et laborieux [19]. Récemment, des fragments à chaîne unique d'anticorps (scFvs "single-chain antibody fragments") ont été également employés comme éléments de reconnaissance.

Un autre type d'éléments d'identifications a été utilisé dans les capteurs RPS, ce sont les peptides. En comparaison avec les anticorps, les peptides, sont en général, peu coûteux, plus stables, et plus faciles à manoeuvrer. Cependant, les peptides manquent parfois de l'affinité et de la spécificité élevées contre la cible. Dans des biocapteurs RPS, les peptides ont été appliqués principalement pour la détection des anticorps, par exemple, les anticorps contre l'hépatite G, le type 1 et 2 de virus d'herpès, et pour la détection de métaux lourds. Récemment, aptamers ont émergé en tant qu'autre type prometteur d'élément biomoléculaire d'identification pour des biocapteurs RPS.

Les aptamers ADN ou ARN sont des ordres simple d'oligonucléotide, qui peuvent être produits pour être liés à diverses cibles moléculaires comme les petites molécules, les protéines, les acides nucléiques, et tissus. D'ailleurs, la synthèse des aptamers est loyale et reproductible.

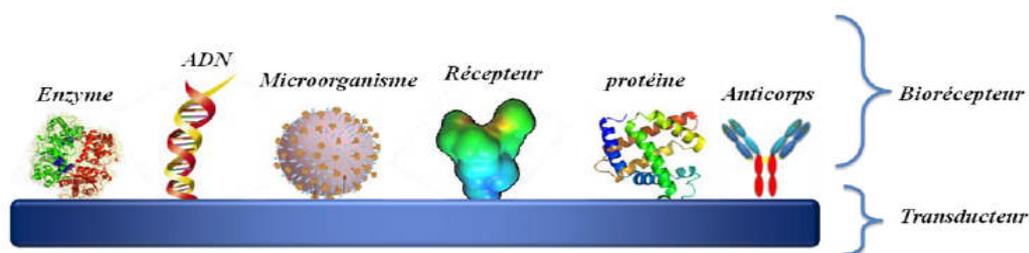


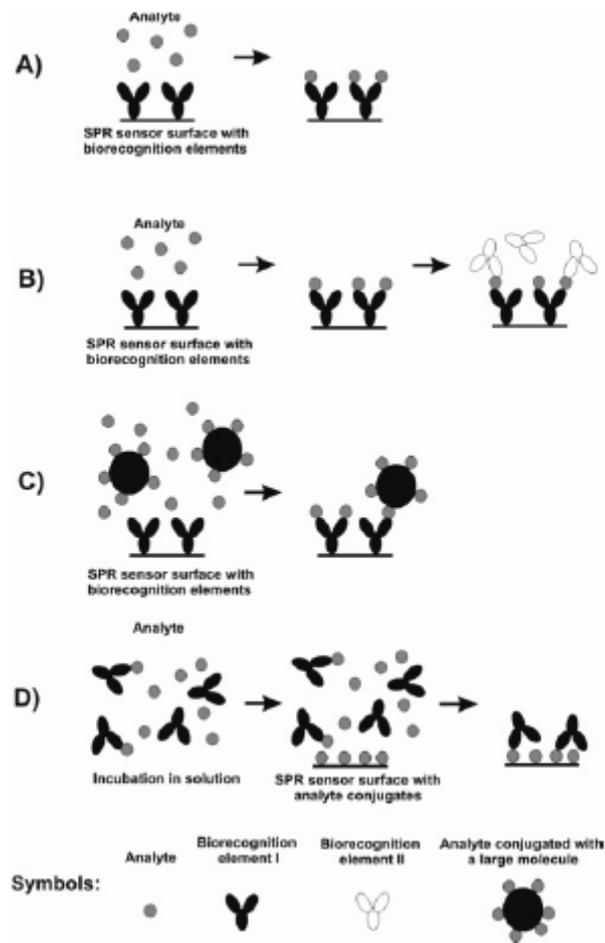
Figure.2.2 : Représentation schématique des différentes biorécepteurs.[16]

Différents méthodes d'immobilisation des éléments d'identification sont disponibles pour améliorer la détection spécifique des substances chimiques et biologiques. Les protéines (par exemple, anticorps) et les peptides sont fréquemment immobilisés par des liaisons covalentes formées entre groupes amino de la protéine et des carboxyles activés sur un SAM des alkanethiolates ou dans une matrice de dextrane. Les oligonucléotides peuvent être efficacement immobilisés par l'interaction entre l'avidine ou le streptavidine immobilisé sur la surface de sensation et l'oligonucléotide biotinylate. Les petites molécules sont habituellement conjuguées avec une plus grande protéine (BSA), qui est (en covalence) immobilisée sur la surface du capteur.

### 1.5. Formats de Détection

Divers formats pour la détection de cibles chimiques et biologiques ont été appliqués pour les sondes RPS. Le choix de format de détection est basé sur la taille des molécules de cible, les caractéristiques de raccord des éléments biomoléculaires d'identification, la gamme des concentrations de cible à mesurer, et la matrice témoin. Les formats le plus fréquemment utilisés incluent (a) format de détection directe, (b) format de détection de sandwich, (c) format de détection concurrentiel, et (d) format de détection d'inhibition (figure 2.3).

En mode direct de détection (figure 2.3.A), les éléments de biorecognition (par exemple, anticorps) est immobilisé sur la surface de la sonde RPS. La cible en solution liée à l'anticorps, produisant un changement d'indice de réfraction détecté par le capteur RPS. La détection directe est habituellement préférée dans les applications, où la liaison directe des cibles avec des concentrations importantes produit une réponse suffisante.



**Figure 2.3.** Formats principaux de détection utilisés dans les biocapteurs RPS :  
 (a) format de détection directe, (b) format de détection de sandwich, (c) format de détection concurrentiel, et (d) format de détection d'inhibition [17,19].

La spécificité et le LOD peuvent être améliorés en employant le format de détection de sandwich (figure 2.3.B), dans lequel la surface de la sonde avec la cible capturée est incubée avec un deuxième anticorps. Souvent les plus petites cibles ne produisent pas un changement suffisant de l'indice de réfraction et donc mesuré en employant la format concurrentiel ou d'inhibition.

La figure 2.3.C montre un exemple du format concurrentiel de détection, dans lequel la surface de sensation est enduite d'un anticorps agissant avec la cible ; quand une cible conjuguée est ajoutée à l'échantillon, la cible et son conjugué concurrent pour un nombre limité d'accepteurs sur la surface.

Dans le format d'inhibition (figure 2.3.D) une concentration fixée des anticorps est mélangée avec un échantillon contenant une concentration inconnue de cible. Puis, le

mélange est injecté dans la cellule d'écoulement de la sonde RPS et passé au-dessus de la surface de la sonde sur laquelle la cible est immobilisée. Des anticorps non complexés sont mesurés pendant qu'ils lient aux molécules de cible immobilisées sur la surface de la sonde.

### 1.6. Mesure de réactions biochimiques de type « Key-lock »

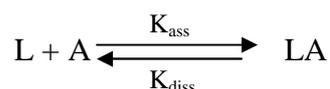
Fondamentalement, l'objectif d'un capteur RPS ou plus généralement d'une biopuce, est l'analyse et la reconnaissance de macromolécules cibles (ADN, protéines,...). Le processus d'identification doit être rapide, sensible et fiable. Généralement, la biorecognition est basée sur un mécanisme dit (key-lock).

On peut définir une réaction biomoléculaire comme l'association de deux molécules pour former un « complexe », par exemple un couple antigène/anticorps ou deux monobrins complémentaires d'ADN. Parmi les différents modèles de réactions moléculaires hétérogènes, nous avons choisi de nous baser sur le modèle de *Langmuir* (1942) [4].

#### Modèle de Langmuir

Le modèle de *Langmuir* suppose que les réactions mettent en jeu un Ligand  $L$  et un analyte monovalent  $A$  qui vont réagir exclusivement entre eux pour former une couche organique  $LA$ .

L'équilibre de formation du complexe  $LA$  s'écrit ainsi comme suit :



avec  $Ka$  la constante d'affinité, donnée par [4]:

$$Ka = \frac{[LA]}{[L][A]} \quad (2.4)$$

$k_{\text{ass}}$  est la constante d'association de la réaction en  $M^{-1} s^{-1}$ ,  $k_{\text{diss}}$  est la constante de dissociation de la réaction en  $s^{-1}$ .

L'enregistrement des variations du signal SPR se présente sous la forme d'un sensorgramme, permettant de suivre en temps réel les évolutions en indice, épaisseur, masse ou encore de la surface. Dans la figure 2.4, nous avons présenté la forme du signal RPS. La première phase correspond à l'état de lors de l'injection de l'analyte, le signal augmente si l'analyte interagit avec le ligand immobilisé, et ceci tant que les évènements

d'association moléculaire sont prédominants sur les événements de dissociation. À l'état d'équilibre (événements d'association et de dissociation équivalents), le signal est stable. Durant la deuxième phase de post-injection, le flux d'analyte est remplacé par un flux de tampon. Le signal diminue parce que le complexe se dissocie.

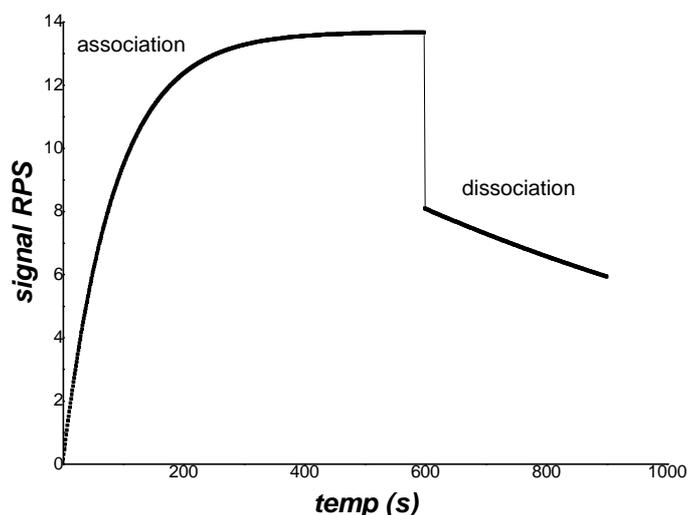


Figure.2.4 : Cinétique d'association et de dissociation d'analyte.

### 1.7. Applications des capteurs RPS pour la détection des espèces chimiques et biologiques

Au cours des 5 dernières années, plus de 100 biocapteurs RPS ont été conçus pour la détection de différentes cibles chimiques et biologiques. La plupart de ces biocapteurs sont basées sur le couplage par prisme et la spectroscopie de longueur d'onde ou angulaire de plasmons de surface. Les systèmes RPS commerciaux ont joué un rôle important dans le développement des applications de détection en raison de leur étalement augmenté et de la disponibilité de plateformes de RPS spécial, (par exemple, Biacore Q pour l'analyse alimentaire). Les données rassemblées dans les Tableaux 1 – 3 de l'annexe A illustrent les applications récentes des biocapteurs RPS et les niveaux de performance.

Les figures de performance devraient être comparés avec prudence car la performance d'un biocapteur RPS est le résultat d'une multitude de facteurs (performance de la plateforme optique, caractéristiques de l'élément d'identification utilisé, convenance et degré d'optimisation de la méthode d'immobilisation, et format de détection), et la basse

performance d'une part de biocapteur (par exemple, plateforme optique) peut être compensée ainsi par la performance élevée de l'autre composant (par exemple, les éléments d'identification).

Les biocapteurs RPS ont été appliqués dans de nombreux champs important comprenant le prosopopée médicale, contrôle de l'environnement, et la sécurité de nourriture.

Clairement, les cibles impliquées dans la sûreté de nourriture ont reçu la plupart d'attention (tableau 1 d'annexe A). Les pathogènes bactériens tels que *E.coli* et *salmonella* étaient les cibles le plus fréquemment visées. Des limites de détection en dessous de  $10^2$  bactéria/mL ont été rapportées. Beaucoup de recherches ont été consacrée au développement des biocapteurs RPS pour d'autres groupes significatifs de cibles telles que les entérotoxines staphylococciques (meilleur LODs démontré  $< 1$  ng/mL) et les antibiotiques (meilleur LODs  $< 1-10$  ng/mL selon la substance). Plusieurs cibles ont été détectées également dans les matrices complexes de nourriture.

Dans le domaine du prosopopée médicale (tableau 2 d'annexe), la plupart d'attention a été donnée au développement des sondes RPS pour la détection des marqueurs de cancer (meilleur LODs  $< 1-100$  ng/mL) et des anticorps (meilleur LODs  $< 1-100$ ng/mL). Cependant, la plupart des expériences de détection ont été exécutées sur les tampons "buffer" plutôt que dans les échantillons cliniques. Le développement des biocapteurs RPS pour le contrôle de l'environnement (tableau 3 d'annexe) s'est concentré principalement sur la détection des pesticides. Le meilleur LODs s'est étendu de 1 à 100 pg/mL, selon la cible. Des expériences de détection ont été exécutées sur les tampons ou les échantillons d'eau réels.

### **1.8. Approche numérique : capteur RPS**

Cette section est consacrée au développement d'une approche numérique qui nous utiliserons pour étudier, la réponse d'un capteur basé sur la résonance des plasmons de surface. Cette approche consiste à prendre en compte le calcul de la réflectivité de la lumière à l'interface entre la silice et une série de couches minces de nature très différente : métal, couche organique et milieu à sonder en se basant sur l'utilisation de la configuration de Kretschmann-Raether.

### 1.8.1. Détection de molécules absorbantes

Notre étude est donc formée d'une structure multicouche. La configuration la plus simple est formée de trois milieux, chaque milieu est caractérisé par sa permittivité. Les relations de dispersion des plasmons ont montré que le phénomène de résonance des plasmons de surface dépend très fortement de la nature du diélectrique.

Dans un milieu diélectrique, la présence d'un champ électrique entraîne le déplacement par rapport à leur position d'équilibre des charges positives et négatives de chaque atome, ou molécules. Cette séparation de charge sera directement proportionnelle au champ électrique appliqué. Le moment dipolaire induit s'écrit alors :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2.5)$$

Dans le cas de solutions adsorbantes, la résolution de l'équation différentielle du mouvement de l'électron (modèle de Lorenz utilisé précédemment) permet de déterminer la polarisabilité  $\bar{\alpha}$ , ainsi que l'indice de réfraction [4,20]:

$$\tilde{n}_s^2 = n_s + ik_s = \varepsilon_s^\infty + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} \quad (2.6)$$

L'examen des expressions de l'indice de réfraction  $n_s$  et du coefficient d'absorption  $k_s$  montre leur dépendance avec la pulsation. L'indice de réfraction  $n_s$  varie faiblement avec  $\omega$ . Par contre,  $k_s$  subit une évolution très importante autour de la pulsation de résonance comme le montre la figure.2.5.

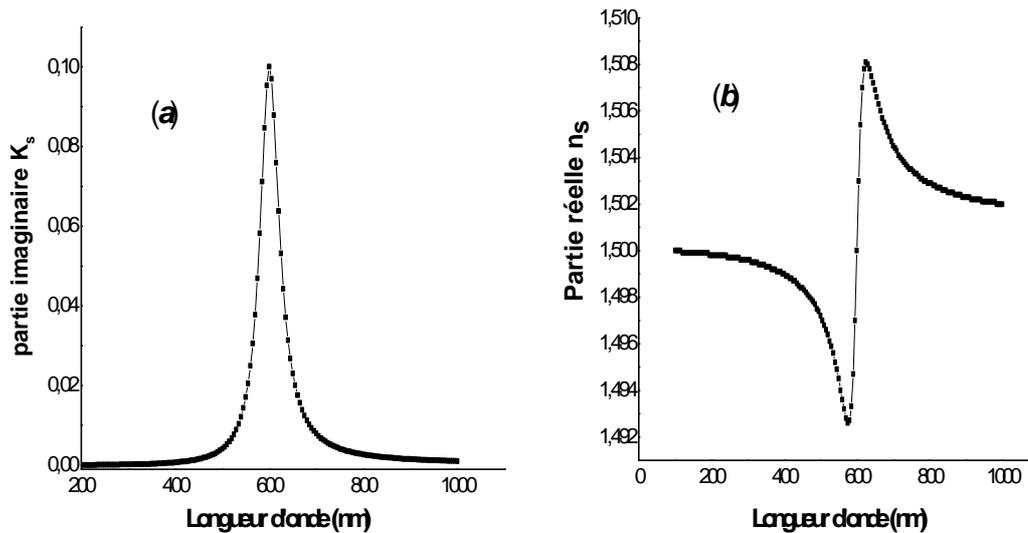


Figure.2.5 : Parties imaginaire (a) et réelle (b) de la constante diélectrique d'une molécule absorbante.

L'augmentation de  $\varepsilon_s$  entraîne une augmentation de la composante tangentielle du vecteur d'onde plasmon de surface et, en conséquence la résonance nécessite un nouvel accord avec le vecteur d'onde de la lumière.

Nous pouvons noter que beaucoup de paramètres affectent la constante diélectrique et par suite la réponse du capteur. Dans les figures.2.6 et 2.7, nous avons montré l'effet de la concentration de la solution absorbante et de la constante diélectrique du réseau  $\sqrt{\varepsilon_s^\infty}$  sur les réponses RPS du capteur. Il apparaît que la bande principale s'élargit à mesure que la concentration augmente. On peut remarquer aussi que  $\sqrt{\varepsilon_s^\infty}$  influence considérablement sur la position des pics, La réponse RPS se déplace vers le rouge avec l'augmentation de l'angle d'incidence.

Dans le cas de solutions absorbantes, nous pouvons combiner le décalage de la longueur d'onde de résonance due à la partie réelle de l'indice de réfraction au changement de transmission due à la partie additionnelle absorbante [20].

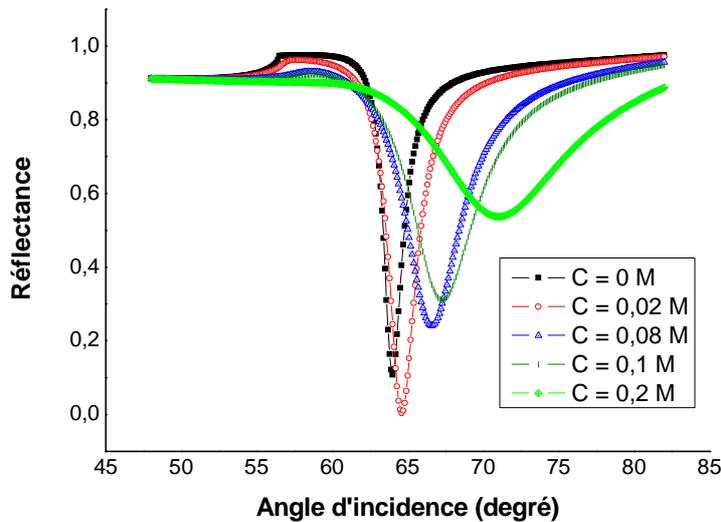


Figure.2.6 : Variation de la réponse RPS calculé pour des solutions absorbantes de concentration différentes.

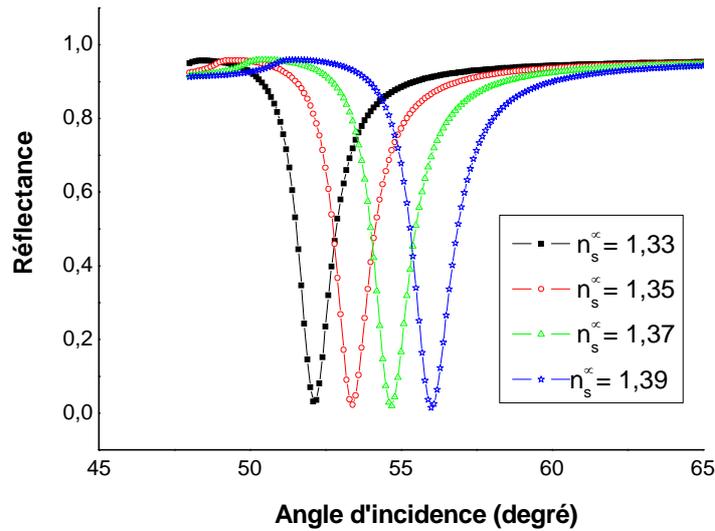


Figure.2.7 : Variation de la réponse RPS du capteur pour des valeurs différentes de  $\sqrt{\epsilon_s^\infty}$ .

### 1.8.2. Effet de la température sur le capteur, RPS

Dans les 20 dernières années, Le RPS a été intensivement étudié et développé en technique utile pour sonder les changements en épaisseur et indice de réfraction qui ont permis la construction des sondes optiques mesurant la concentration des produits chimiques, l'humidité, la pression, la température, et les interactions biomoléculaires.

La température a des effets détériorant sur le spectre RPS ce qui entraîne la diminution de la sensibilité des sondes RPS. Les effets de la température se manifestent comme des changements de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches dans la géométrie RPS (eq.3.27-3.32).

Il a présenté plusieurs arrangements qui peuvent compenser ces effets sur la sonde. D'autre part, cette propriété peut être utilisée pour sonder la température d'environnement avec un choix approprié de la géométrie RPS.

Dans cette section, nous avons fait une simulation sur l'effet de la température sur le capteur RPS en se basant sur une géométrie à trois interfaces (fig.2.8.a).

Dans la figure.2.8.b, nous avons montré d'abord l'effet de l'indice de réfraction de la couche cible (SF) sur le spectre.

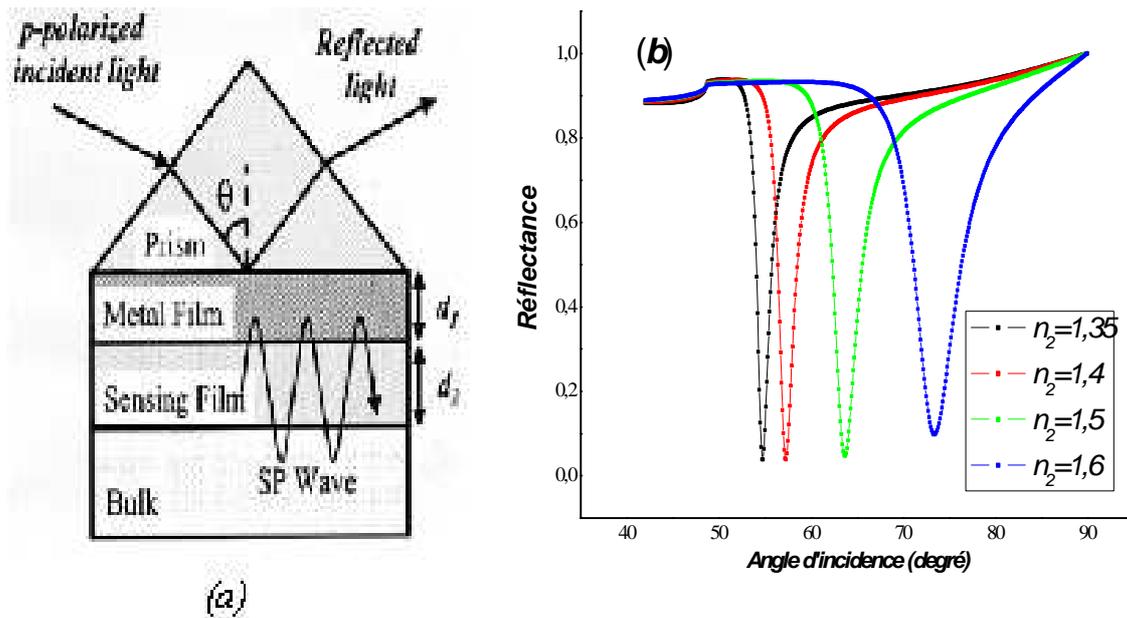


Fig2.8 : a) Illustration de la géométrie RPS à trois interfaces [18], b) Effet de l'indice de réfraction de la couche cible sur le spectre RPS

Il est évident que n'importe quel changement de la partie réelle de l'indice de réfraction du SF affecte la partie réelle du vecteur d'onde de SP, et par conséquent  $\theta_{\min}$  et  $\Delta\theta$ , où  $\theta_{\min}$  est l'angle de résonance,  $\Delta\theta$  est la demi largeur au demi maximum. Une augmentation de  $n_2$  décale  $\theta_{\min}$  vers les plus grands angles et fait diminuer le minimum de réflexion  $R_{\min}$ . Par conséquent, nous pouvons dire qu'un SF qui a un indice de réfraction fortement affecté par les changements de la température peut être exploité pour sonder la température par la méthode d'interrogation d'angle [18].

Dans la figure.2.9.a, nous avons présenté l'effet de modulation de l'indice de réfraction de l'environnement sur l'angle de résonance  $\theta_{\min}$  du spectre à différentes valeurs de l'épaisseur de la couche cible. Cette figure montre qu'on peut éliminer l'effet de volume si nous choisissons une épaisseur assez large.

La figure.2.9.b, montre l'effet de la température sur la réponse RPS de la géométrie. Il apparaît que la diminution de T est accompagné par le décalage de  $\theta_{\min}$  vers les grands angles et l'augmentation de  $R_{\min}$ .

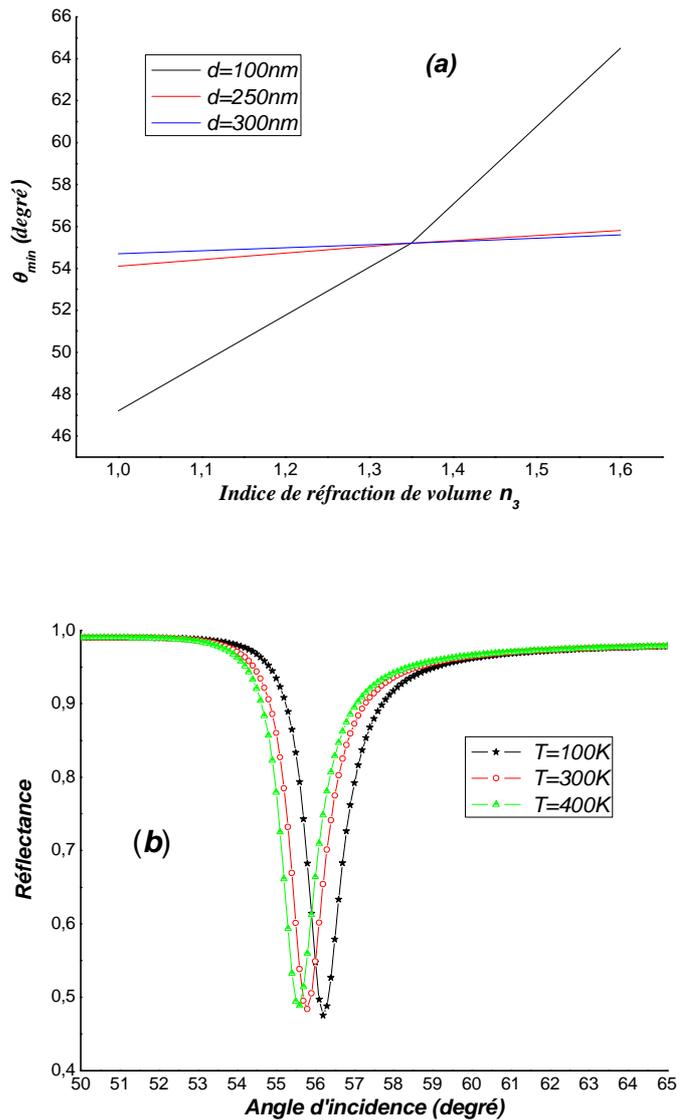


figure.2.9 : a) Effet de l'indice de réfraction de l'environnement sur  $\theta_{min}$  à différentes valeurs de l'épaisseur de la couche cible, b) Effet de la température sur la réponse RPS de la géométrie.

### 1.8.3. Détection de couches organiques :

Les capteurs RPS utilisés pour la détection des objets organiques sont basés essentiellement sur l'utilisation des couches de récepteurs greffées sur le métal et permettent de réagir avec les molécules cibles. L'adsorption de l'analyte sur la surface par association ou dissociation des complexes va alors générer une couche organique

d'épaisseur variable dont l'indice de réfraction sera différent du liquide porteur, ce qui va se traduire par une modification de la résonance plasmons.

L'évolution au cours du temps de la couche organique change son indice, ce qui conduit au changement de la longueur d'onde de résonance. La formation de cette couche organique commence lors de la mise en contact de la zone sensible avec l'analyte. Cette couche sera formée en tenant compte des vitesses d'association  $K_a$  et de dissociation  $K_d$  du couple ligand-analyte.

Dans la figure. 2.10, nous avons simulé la réponse RPS en fonction du temps de la formation de la couche organique pour une concentration 50nM. Il est évident que la longueur d'onde de résonance augmente avec le temps pour se stabiliser à une valeur  $\lambda_{\max}$ . Cette valeur est liée à l'équilibre établi entre les deux processus d'association et de dissociation des molécules.

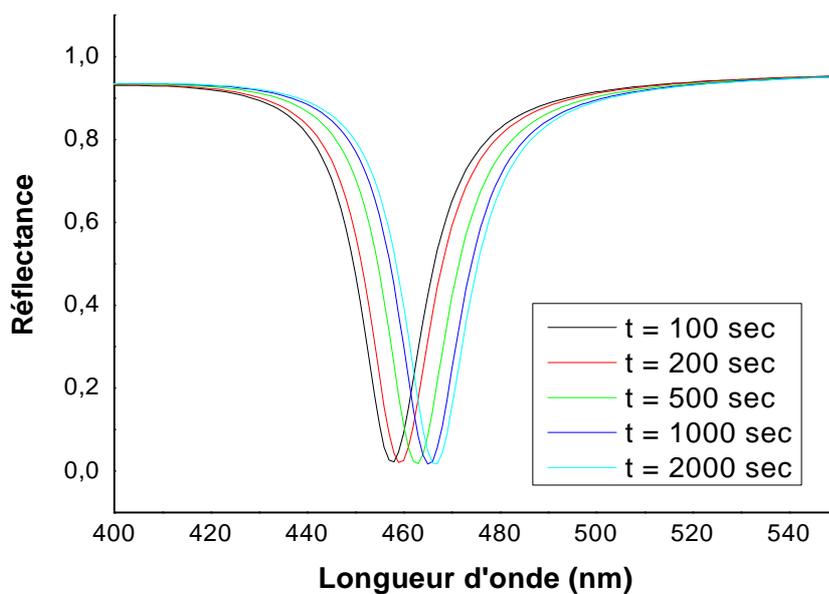


Figure.2.10 : Cinétique de la réponse RPS en fonction du temps.

## 2. Capteurs RPSL biologique

Les nanocapteurs biologiques et chimique sont basés sur les propriétés optiques extraordinaires des nanoparticules en métaux nobles. Dans ces nanocapteurs, on peut utiliser le décalage de la longueur d'onde du RPSL qui due aux changements de l'indice de réfraction induits par les molécules adsorbées sur les nanoparticules métalliques.

En général, les nanoparticules peuvent être classées par catégorie suivant la matière première utilisée et elles présentent différentes morphologies telles que des sphères, des tubes, des tiges et des prismes. Parmi les nanomatériaux, les nanoparticules jouent un rôle important dans l'avancement de la nanotechnologie. Grâce à leurs petites tailles, les propriétés inhabituelles des nanoparticules ont accéléré la croissance de la production des matériaux à l'échelle nanométrique et l'augmentation rapide de leurs applications dans différents secteurs.

Dans les biocapteurs, ces nanoparticules permettent de maintenir l'activité des biomolécules une fois adsorbées sur la surface. A titre d'exemple des nanoparticules d'or sont utilisées pour immobiliser des enzymes par adsorption chimique sur des monocouches auto assemblée. La préparation des complexes stables tels que protéine-Or dépend de plusieurs interactions [21] : (a) l'attraction électronique entre les particules négativement chargées d'or et les sites abondants chargés positivement sur la molécule de protéine, (b) phénomènes d'adsorption impliquant les poches hydrophobes sur l'attache de protéine à la surface métallique, et (c) le potentiel de l'attache covalente de l'or aux groupes sulfhydryliques libres, (Figure 2.11).

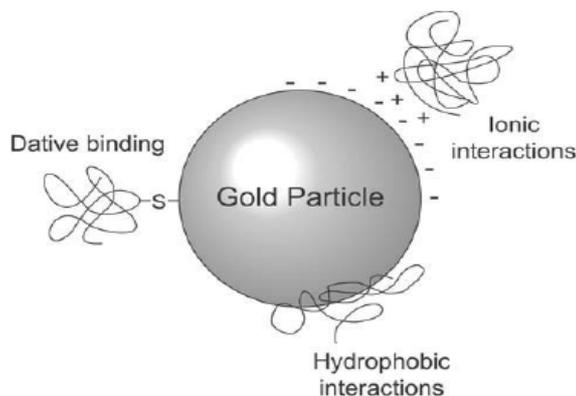


Figure.2.11: La liaison de protéine aux particules d'or peut se produire par plusieurs types d'interactions [22].

## 2.2. Détection de biomolécules

La détection de molécules est basée sur le décalage spectral de la résonance de plasmon de surface localisé après adsorption de cette dite molécule biologique ou chimique sur des nanoparticules métalliques. Ces décalages sont sensibles à la variation locale de l'indice de réfraction due aux molécules. Les spectres d'extinction sont utilisés pour déterminer la position de la résonance de plasmon de surface et ne nécessite pas de contrôle de température comparé aux capteurs basés sur les plasmons de surface délocalisés.

La figure.2.12 présente le dispositif expérimental exploitant la mesure de la résonance plasmon de surface. Sur cette figure, la cellule d'écoulement est couplée optiquement, à l'aide de fibres optiques, à une source de lumière blanche et à un petit spectromètre pour effectuer des mesures d'extinction. Cette cellule est directement liée à un réservoir de solvants où à une seringue contenant la molécule que l'on désire détecter.

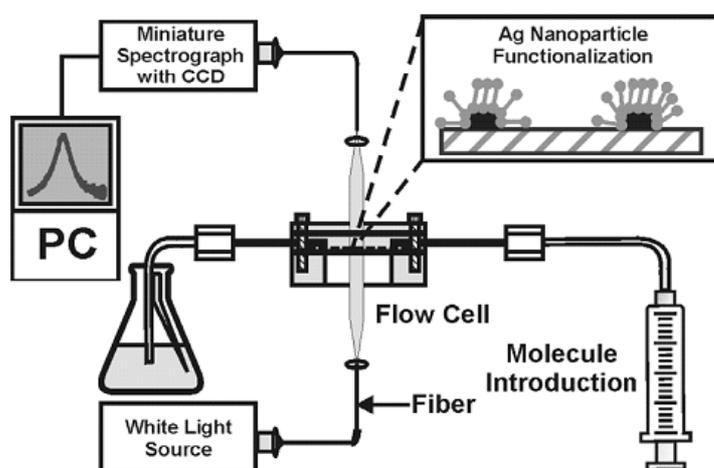


Figure.2.12: Diagramme instrumental pour l'expérience de nanocapteur LSPR [23]

## 2.3. Détection de larges protéines et anticorps sur des réseaux de nanoparticules

Un champ d'intérêt particulier est l'étude de l'interaction entre (Biotine/Avidine) et (Biotine/Anti-Biotine). Pour ces raisons nous avons choisi de concentrer l'étude de nanobocapteur RPSL sur ces systèmes.

### 2.3.1. Système anticorps-antigène

Les biorécepteurs d'affinité sont des molécules biologiques permettant une Reconnaissance hautement spécifique, avec des constantes de liaison de l'ordre de  $10^9$ - $10^{12}$   $M^{-1}$ . Les plus utilisés sont les immunoglobulines (e.g. anticorps) présentant des avantages tels que la sélectivité, l'affinité et la facilité de production. En effet, les anticorps sont des glycoprotéines produites par réponse immunitaire, (e.g. l'injection d'un antigène étranger à un animal provoque une réponse immunitaire correspondant à la production d'anticorps).

Il existe généralement cinq classes distinctes des glycoprotéines (IgA, IgG, IgM, IgD, et IgE) avec IgG étant la classe la plus abondante (approximativement 70%) [24]. Comme représenté dans fig.2.13, IgG est une molécule sous la forme d'"Y" et basée sur deux types distincts de chaînes de polypeptide. En chaque molécule d'IgG, il y a deux chaînes légères et deux lourdes liées par des chaînons du bisulfure.

Les chaînes lourdes et légères sont divisées en domaines constants (c) et variables (v), les domaines variables dans les deux types de chaînes sont les régions les plus importantes en ce qui concerne l'interaction anticorps-antigène. La spécificité d'un anticorps avec l'accepteur (ou l'épitope) de son antigène est une fonction de son ordre d'acide aminé.

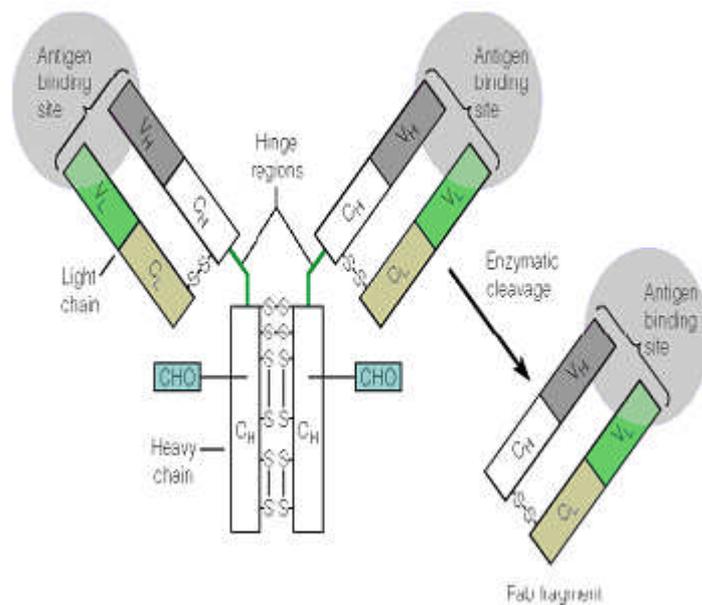


Figure. 2.13: Schéma illustrant la forme "Y" de structure d'un anticorps. La région entre la chaîne lourde et la chaîne légère est où l'attache d'antigène se produit[24].

### 2.3.2. Système Avidine-Biotine

L'avidine est une glycoprotéine trouvée dans des blancs d'oeufs qui contient quatre sous-unités identiques, chaque sous-unité contient un site accepteur pour la biotine, ou la vitamine H ( B8).(fig.2.14).

L'utilisation du système Biotine – Avidine (Streptavidine) est intéressante à cause de leur constante d'affinité qui est l'une des plus élevées dans la nature (constante de dissociation  $K_d \sim 10^{15}$  M).

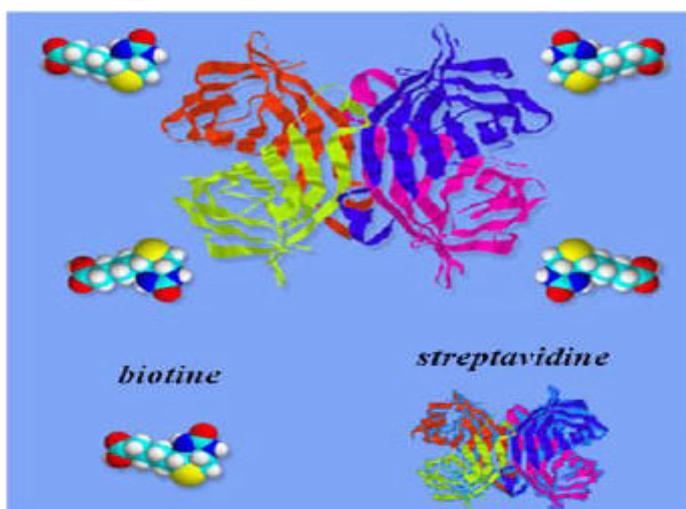


Figure.2.14 : Structure de streptavidine en interaction avec des biotines [16].

Dans les deux systèmes précédents, la préparation du nanocapteur passe nécessairement par la fonctionnalisation des nanoparticules avec une monocouche de thiols et ensuite la greffage du biotine par une liaison covalente aux sites carboxylates du thiols en utilisant un agent de couplage, l'appliquons de ce processus permet d'étudier l'interaction entre la surface biotinylée et l'antibiotine ou la streptavidine.

Il a été indiqué que si la solution d'analyte était diminuée, la réponse de décalage de la longueur d'onde de RPSL a également diminué. Plus tard, la réponse de la sonde peut être déterminée sur une grande gamme de concentration.

Dans la figure.2.15, nous avons présenté la forme de la courbe caractérisant la réponse RPSL pour un système streptavidine ( $K=6 \times 10^9$  M<sup>-1</sup> et 60 kDa) et antibiotine ( $K=9.1 \times 10^6$  M<sup>-1</sup> et 150 kDa). On observe que la masse et les dimensions des molécules affectent

l'amplitude du décalage spectral de la résonance où  $\lambda_{\max}$  varie de 28nm pour la streptavidine à 35nm pour l'antibiotine.

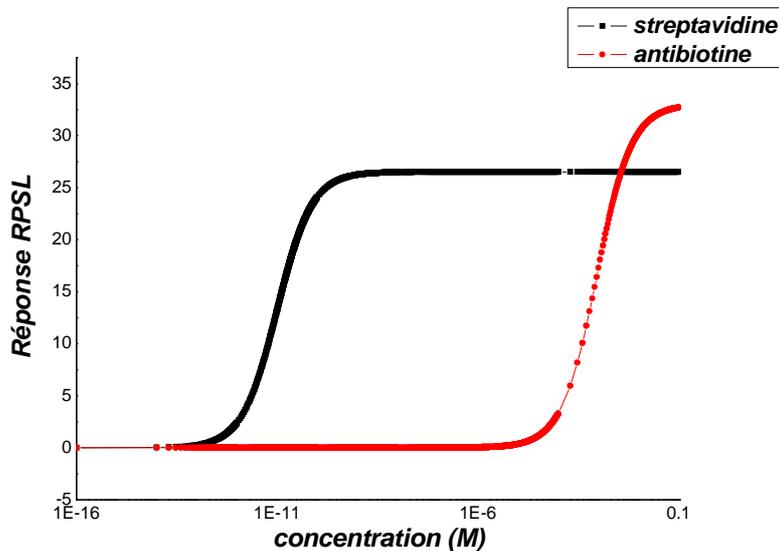


Figure.2.15 : La décalage de la résonance plasmon en fonction de la concentration streptavidine et anti-biotine

### 3. Capteur chimique

Un capteur chimique, est composé d'une monocouche de molécules chimiques sondes adsorbée de manière covalente sur une surface ou cela peut-être la nano particule métallique, ces molécules doivent posséder une certaine affinité pour une autre espèce chimique bien spécifique. En considérant des molécules cibles en solution, ce dispositif réagit ou non en fonction de la présence ou de l'absence de reconnaissance entre les différentes molécules. Pour obtenir une efficacité optimale, Il nous semble évident que le capteur ne doit pas réagir avec la molécule cible que n'est pas celle pour laquelle le système a été conçu. Cette propriété est appelée la sélectivité du capteur chimique [42].

Les monocouches auto-assemblés de thiol sont d'un très grand intérêt général pour la création de nouveaux matériaux fonctionnels.

#### 3.1. Les monocouches auto-assemblés

Des surfaces homogènes peuvent être réalisés par (auto-assemblage) de monocouches organiques (self-assembled monolayer, SAM<sub>s</sub> ). Les monocouches auto-assemblés ou SAM<sub>s</sub> sont des structures monomoléculaires ordonnées se formant spontanément par adsorption sur une surface solide.

Sous des conditions adéquates, les monocouches se forment spontanément, dans un temps compris entre quelques minutes et plusieurs heures, par simple immersion d'un substrat solide dans une solution de molécules activées. Ces molécules sont généralement constituées d'une longue chaîne terminée par deux groupements chimiques spécifiques qui seront celle de l'interface organique (groupement fonctionnel) (fig.2.16).

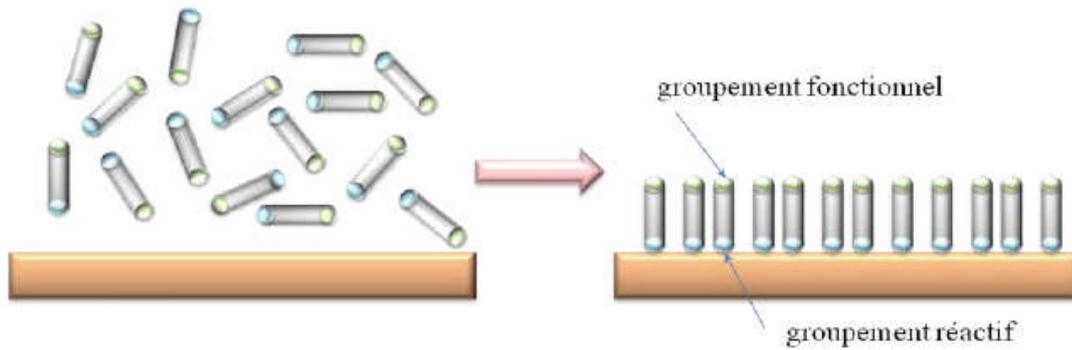


figure.2.16 : Formation des monocouches auto-assemblées sur un support solide[16] .

Les composés employés les plus utilisés pour réaliser des SAM<sub>s</sub> sont les composés à base de surface, les thiol (ou mercaptans) de formule générale R-SH en particulier sur des surfaces d'or et d'argent. Les SAM<sub>s</sub> sont utilisés dans les biocapteurs comme plate forme sur laquelle sont immobilisés des matrices de molécules présentant des interactions spécifiques avec des espèces biologiques.

### 3.2. Etude avec le thiol (MUA)

L'acide 11-mercaptoundécanoïque (MUA) est une molécule chimique qui possède un groupement thiol (-SH) et un groupement carboxyle (-COOH). Le groupement thiol (-SH) va se fixer spontanément sur les plots d'or ou d'argent via le procédé de chimisorption en formant une liaison thiolate (S-Au ou S-Ag) [23]. Le site carboxylate (COO<sup>-</sup>) va permettre de greffer d'autres molécules comme la biotine.

Dans la figure.2.17, nous avons montré l'effet remarquable de la concentration de MUA sur la résonance plasmon de surface. Ce phénomène peut être interprété soit par l'hypothèse que seul le changement local de l'indice de réfraction est responsable de ce décalage de la résonance plasmon, soit que le décalage de la résonance plasmon dépend seulement de l'épaisseur de MUA déposée et de son indice de réfraction.

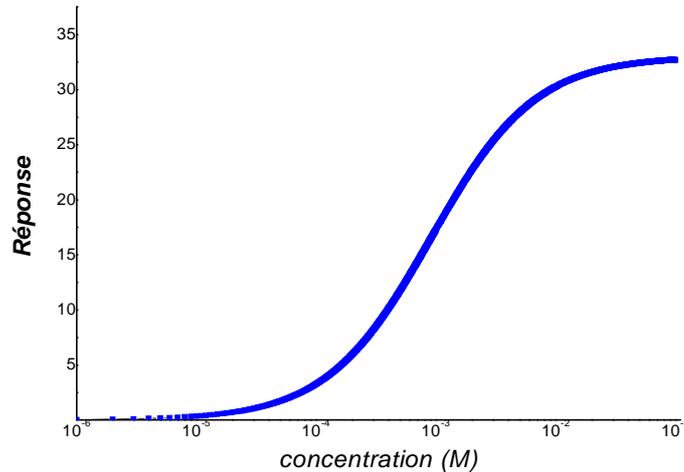


figure.2.17 : Etude en concentration du décalage spectral pour MUA.

### 3.3. Étude avec la polymer (polyélectrolyte)

Le poly(diallyldiméthylammonium) (PDDA) et le polystyrène sulfonate (PSS) sont des polyélectrolytes qui sont chargés respectivement positivement et négativement. Ces polymères se fixent en formant des liaisons électrostatiques sur différents types de molécules [23]. Ce sera sur les sites carboxylates du MUA et ensuite sur des dépôts alternatifs de PDDA et PSS. Le choix de ces polyélectrolytes est pour tester la sensibilité de nanocapteurs car ils possèdent une épaisseur de couche inférieure à 1 nm et stabilisante sur les colloïdales. Une des applications par conséquent des polyélectrolytes, est le traitement primaire de l'eau (dépollution).

### 3.4. Capteur de glucose basé sur la résonance plasmon de Nanoparticules

Les couleurs associées aux nanoparticules ont été trouvées d'être réglables et utiles comme une plateforme pour la sensation chimique des molécules. Plusieurs auteurs ont décrit des plateformes de sensation de l'indice de réfraction basées sur la compatibilité de la résonance de plasmon de nanoparticules d'or [1]. Tandis que l'effet de l'indice de réfraction accru induit un décalage de la RPS des nanoparticules individuelles vers le rouge, le RPS collectif des nanoparticules couplés est extrêmement sensible à l'indice de réfraction de l'environnement. Les capteurs de glucose (d'or) basés sur le fait bien connu que les solutions des nanoparticules montrent un changement de leur spectre d'absorption par l'agrégation ou la modification de surface, ont été développés.

La possibilité de la détection de glucose employant la dissociation de ConA/or-dextrane agrégé a été explorée. On l'a constaté que cette approche peut aisément déterminer les changements millimolaire des concentrations de glucose d'une façon continue.

Zhang et al [25] ont trouvé dans leur travail (figure.2.18) que l'agrégation de la particule et du dextrane dépend du rapport molaire de Dextran/particule, et la dissociation des agrégats, déterminée par les changements de la densité optique et de la longueur d'onde, dépend de la concentration du glucose.

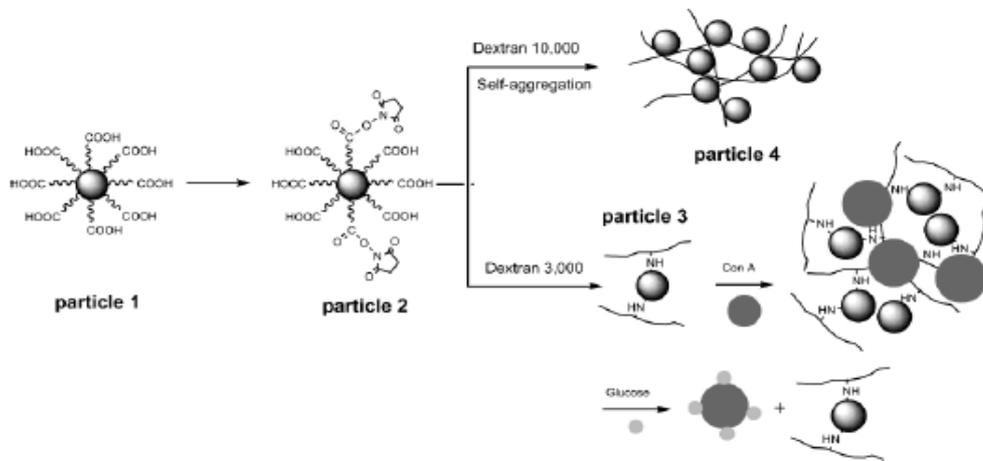


figure.2.18: Préparation, agrégation, et dissociation concurrentielle des particules d'argent [25].

La gamme de détection de glucose des agrégats peut légèrement dépendre de la taille des colloïdes d'or utilisés, le poids moléculaire du dextrane, et la concentration du Con A employée pour former l'agrégat sensitif.

La figure.2.19 montre la dépendance entre l'intensité de dispersion et le temps, pour (20 et 40μM) de ConA agrégé (ConA-dextrane/nanoparticule), et l'addition suivante du glucose après 90% du temps de réponse. L'addition de ce glucose aux agrégats réduit l'intensité dispersée à la valeur originale d'avant l'agrégation (dissociation de l'agrégation par le glucose).

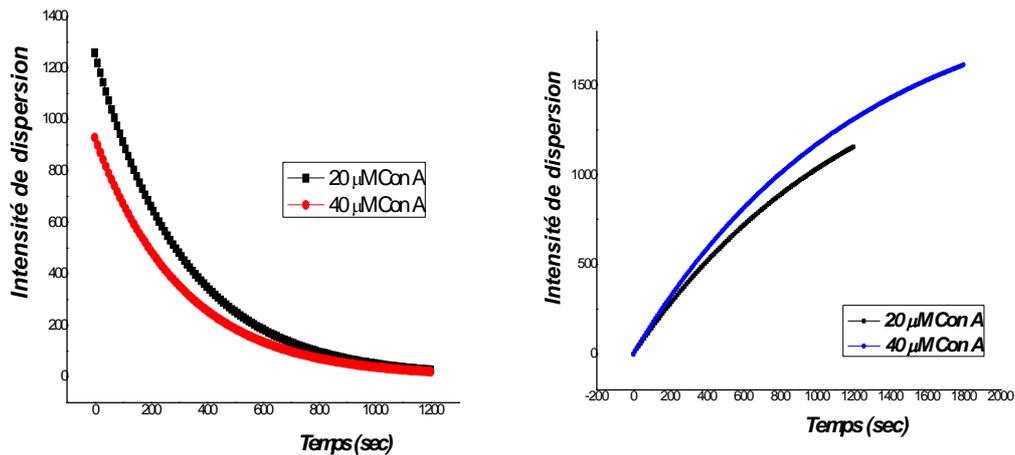


Figure.2.19 : Cinétique de l'intensité dispersé en fonction du temps et la dissociation du agrégats par glucose

Zhong et al [1] ont comparé la réponse optique de deux différentes tailles de particules d'or (15 et 40 nm) à une large gamme des concentrations de cystéine comme représenté sur la figure.2.20.

Sur la base de l'apparition d'un nouveau pic à plus longue longueur d'onde, la limite de détection pour la cystéine avec des nanoparticules d'or de 15 nm a été trouvée d'être  $10^{-4}$  M (12 μg/mL), par rapport à  $10^{-5}$  M pour des particules de 40 nm.

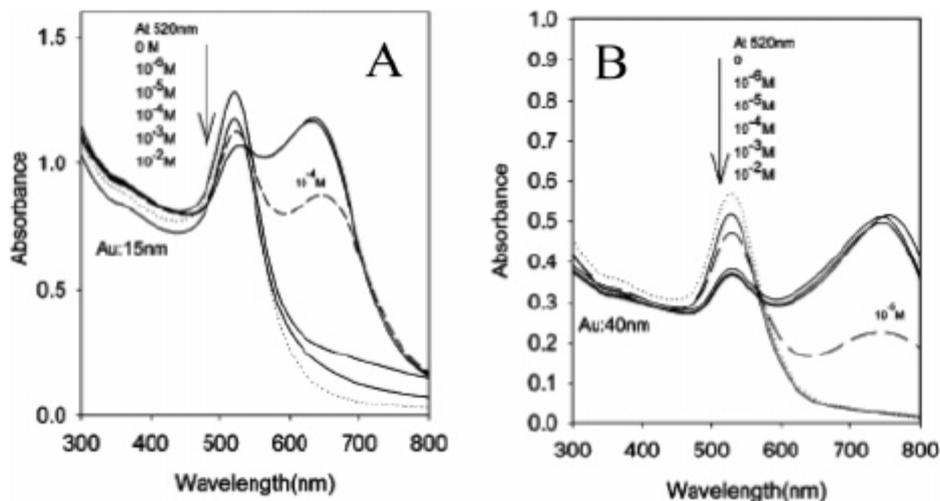
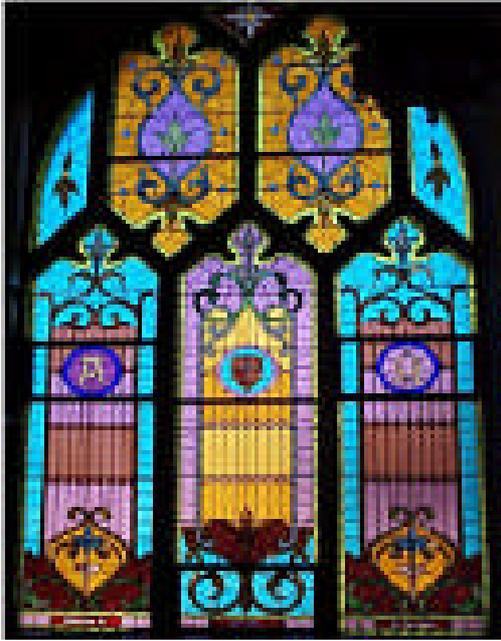


Figure.2.20: Spectres UV de cystéine à diverses concentrations (en 0.01 M HCl) utilisant des particules colloïdales d'au de diamètre 15 et 40nm, respectivement. La courbe à tiret représente la limite de détection pour chaque cas [1].



# *Chapitre 3*

## *Modélisation des propriétés des nanoparticules métalliques*





## Introduction:

Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques suscitent un regain d'intérêt considérable depuis l'observation d'un signal de diffusion Raman exalté (SERS) issu de molécules individuelles adsorbées sur des nanoparticules d'argent [10].

Dans ce chapitre, nous décrirons d'abord les propriétés des métaux massifs (principalement des métaux nobles) et verrons comment ces propriétés sont modifiées dans le cas de milieux confinés.

La résonance plasmon de surface d'une nanoparticule métallique est caractérisée par deux paramètres, son énergie de résonance et sa largeur homogène. Dans ce cadre, nous verrons comment se manifestent les effets liés à la taille, la forme et l'environnement diélectrique des nanoparticules, la température et le couplage entre particules sur la résonance plasmon et leurs spectres optiques.

## 1. Propriétés optiques des métaux nobles

### 1. a. Réponse optique

Un champ électromagnétique se propageant dans un milieu matériel induit une polarisation. Dans le cas d'un milieu isotrope, la réponse optique reliant la polarisation au champ incident est décrite par la constante diélectrique relative  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ , grandeur scalaire complexe dépendant de la pulsation du champ, ou, de manière équivalente par l'indice complexe de réfraction  $n = n_1 + in_2$ , avec  $n^2 = \varepsilon$ .

Pour les métaux, la constante diélectrique peut s'écrire comme la somme de deux termes:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^D(\omega) + \varepsilon^{IB}(\omega) \quad (3.1)$$

Le premier terme représente la composante intrabande, et le second correspond à la composante interbande de la constante diélectrique.

### 1. b. Transitions intrabande :

Le modèle de Drude permet de prédire qualitativement le comportement des électrons dans un métal. Il suppose que le métal massif peut être vu comme un ensemble

de charges positives (les ions) immobiles et de charges négatives libres (les électrons de conduction) délocalisés dans tout le métal. Dans ce modèle, on fait deux approximations :

- Les électrons sont considérés comme libres et indépendants.
- Les interactions électron-électron et électron-photons sont négligées, l'effet du champ magnétique n'est pas pris en compte.

La fonction diélectrique du métal peut alors se calculer en résolvant l'équation de mouvement d'un électron libre sous l'effet d'un champ électrique. On obtient l'expression connue pour la fonction diélectrique [6,9,4]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_c)} \quad (3.2)$$

Si les électrons libres ne sont pas dans le vide et que l'ensemble des charges positives possède une constante diélectrique que l'on notera  $\varepsilon^\infty$ , constante pour des fréquences nettement supérieures à  $\omega_p$ , on pourra alors écrire l'équation (3.2) :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_c)} \quad (3.3)$$

où  $\omega_c$  est la fréquence de collision et  $\omega_p$  la fréquence plasma du métal massif donné

$$\text{par : } \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m^*}} \quad (3.4)$$

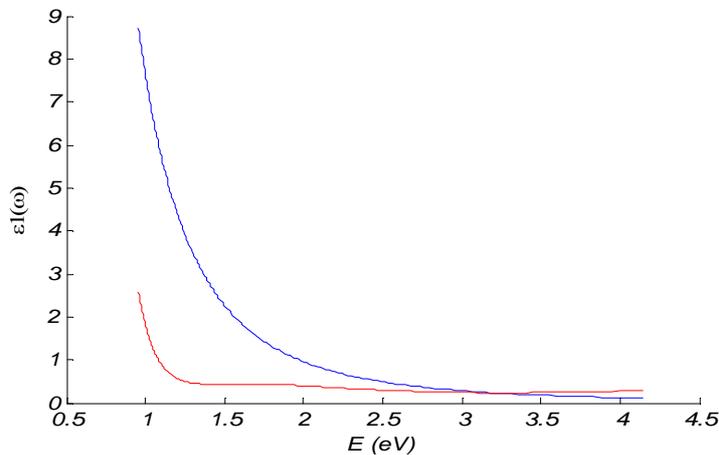
Avec  $N$  et  $m^*$  sont respectivement la densité et la masse effective des électrons.

### 1. c. Transitions interbandes :

Les métaux nobles tels que le cuivre, l'argent et l'or ont une structure électronique plus complexe: ils possèdent une bande de valence  $(n-1)d$  complètement remplie et seulement un électron sur la couche externe  $ns$  ( $5d^{10}6s^1$  pour l'or,  $4d^{10}5s^1$  pour l'argent,  $3d^{10}4s^1$  pour le cuivre). Dans le matériau massif, les électrons  $s$  sont délocalisés dans le réseau cristallin et forment un gaz d'électrons quasi-libres. La contribution des électrons de la bande  $s$  à la fonction diélectrique du métal est donc bien décrite par la fonction de Drude. Par contre, il existe une transition électronique dite hybride faisant passer un

électron de la couche  $d$  pleine vers la couche  $s$  à demi remplie. Ceci se traduit par une évolution de la fonction diélectrique au voisinage de ces transitions que le modèle de Drude ne prend pas en compte.

Ainsi, contrairement au cas des métaux alcalins, les électrons liés (électrons de coeur) contribuent donc également à la fonction diélectrique: il existe des transitions optiques entre la bande de valence  $d$  et la bande de conduction  $s-p$  hybridée, qu'on appelle les transitions interbandes ou hybrides. En raison du principe d'exclusion de Pauli, il existe une énergie minimale nécessaire pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. On appelle cette énergie minimale le seuil de transition interbande. Par conséquent, la réponse optique des métaux nobles ne peut donc plus être complètement décrite par le modèle de Drude. La composante interbande  $\epsilon^{IB}$  peut être négligée dans le domaine infra-rouge ou les transitions intrabandes dominant la réponse optique pour une énergie inférieure au seuil de transition. Les valeurs expérimentales [4] de la constante diélectrique de l'argent massif sont représentées sur la figure.3.1, elles sont comparées avec les résultats de Drude.



(a)

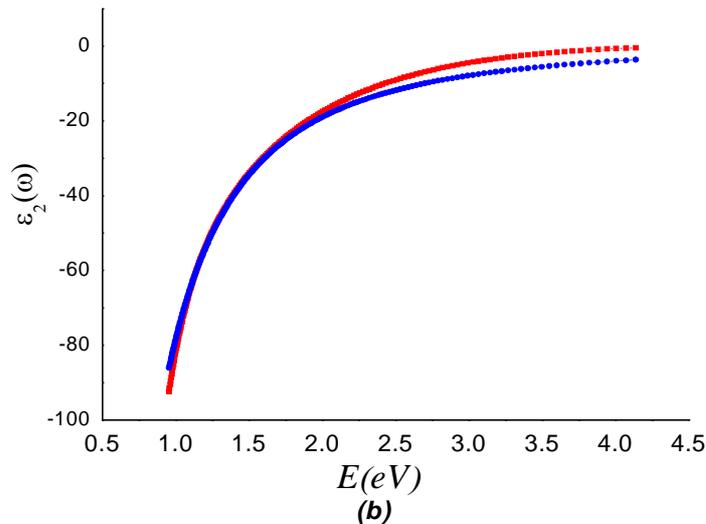


Figure 3.1: Parties imaginaire (a) et réelles (b) de la constante diélectrique de l'argent, les résultats expérimentales (traits rouge) sont comparés au modèle de Drude (traits bleu) [4].

#### 1. d. Propriétés des nanoparticules métalliques:

Les nanoparticules métalliques sont des monocristaux, aux dimensions intermédiaires entre les échelles atomique et macroscopique, constitués de quelques dizaines, à plusieurs milliers d'atomes.

Leurs très faibles dimensions caractéristiques, de l'ordre du nanomètre (donc nettement inférieures aux longueurs d'onde optiques), sont à l'origine de propriétés électroniques et optique remarquables, non observables dans les matériaux massifs. Ces propriétés sont fortement influencées par la taille et la forme de la nanoparticule ainsi que par la nature du milieu hôte. Des nanoparticules relativement volumineuses peuvent être considérées comme un petit solide de dimensions nanométriques dont les propriétés optiques sont déterminées par des modèles électrodynamiques classiques utilisant la constante diélectrique du matériau massif. A l'opposé, des plus petits agrégats métalliques, constitués de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes doivent être décrits à l'aide de méthodes quantiques empruntées à la physique atomique et moléculaire.

La constante diélectrique, définie comme une polarisabilité microscopique moyennée sur le volume de la nanoparticule est modifiée en fonction des dimensions réduites et de l'existence d'une surface. Par conséquent, elle ne peut plus être assimilée à

celle du métal massif. Ces modifications sont à l'origine d'effets de taille intrinsèques [26,27,28,29].

Les effets de taille apparaissent comme des corrections et, dans les propriétés optiques se manifestent essentiellement par une augmentation du taux de collision optique des électrons intervenant dans le modèle de Drude.

En effet, la présence des surfaces influencera notablement les propriétés typiquement lorsque la taille de la particule est de l'ordre ou plus faible que le libre parcours moyen des électrons (typiquement de 20 à 50 nm dans les métaux). D'un point de vue classique, ceci correspond au fait que les collisions électrons-surface ne seront plus négligeables par rapport aux autres processus d'interaction et devront être prises en compte dans le taux de collision optique des électrons. Dans le cadre du modèle du Drude, ceci traduit le fait que l'absorption intrabande est augmentée car elle peut également être assistée par collision des électrons avec la surface. Un modèle simple consiste alors à introduire de façon phénoménologique un terme proportionnel à la fréquence de collision avec les surfaces, c'est-à-dire à l'inverse du temps de traversé de la particule par un électron  $t_t = D/v_f$ , où  $v_f$  est la vitesse de Fermi des électrons. Pour une sphère de rayon  $R$ , le taux de collision total s'écrit alors [26,27] :

$$w'_c(R) = w_c + A \frac{v_f}{R} \quad (3.5)$$

où  $A$  est un facteur de proportionnalité proche de l'unité.

La constante diélectrique interbande du métal est faiblement modifiée jusqu'à des tailles de l'ordre de 2nm. Pour le domaine de taille discuté ici, la conséquence principale du confinement quantique sur la constante diélectrique est donc la modification du taux de collision optique. Elle peut s'écrire:

$$\varepsilon(w, R) = 1 - \frac{w_p^2}{w(w + i(w_c + Av_f / R))} + \varepsilon^{IB}(w, R) \quad (3.6)$$

On peut obtenir l'expression de la constante diélectrique d'un métal confiné à partir de la constante diélectrique expérimentale et de l'équation (3.6):

$$\varepsilon(\omega, R) \cong \varepsilon_{\text{exp}}(\omega) + \omega_p^2 \left( \frac{1}{\omega^2 + \omega_c^2} - \frac{1}{\omega^2 + \omega_c'^2(R)} \right) + i \frac{\omega_p^2}{\omega} \left( \frac{\omega_c'(R)}{\omega^2 + \omega_c'(R)} - \frac{\omega_c}{\omega^2 + \omega_c^2} \right) \quad (3.7)$$

Dans le domaine optique, les fréquences sont telles que  $\omega \gg \omega_c'(R)$  et  $\omega_c$ , l'expression de la constante diélectrique du métal confiné se réduit à:

$$\varepsilon(\omega, R) \cong \varepsilon_{\text{exp}}(\omega) + i \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \left( \frac{A \nu_f}{R} \right) \quad (3.8)$$

Le phénomène de confinement se traduit par un élargissement et un amortissement de la bande de résonance plasmon suivant une loi en  $A/R$ . La figure 3.2 présente la simulation du spectre d'extinction pour une sphère d'argent de 20 nm plongées dans le vide en fonction du facteur correctif  $A$ .

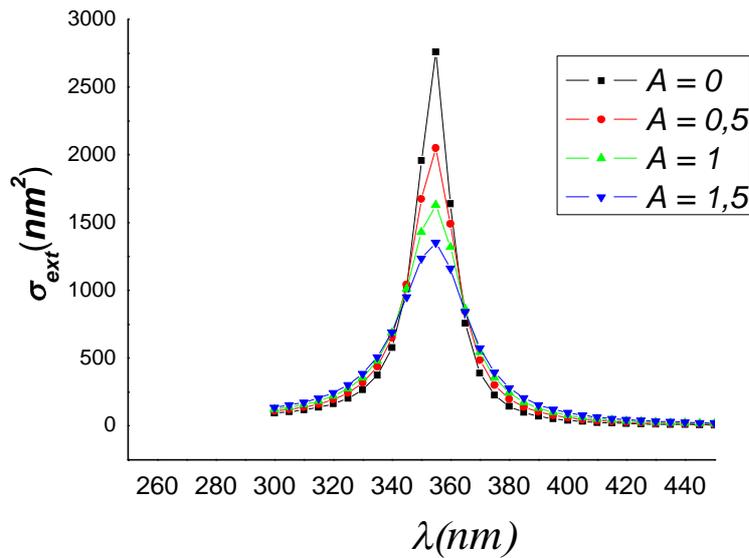


Figure 3.2: Spectre d'extinction pour une sphère d'argent de 20 nm en fonction du facteur correctif.

La largeur à mi-hauteur du spectre peut être exprimé de façon approximative sous la forme [13]:

$$\Gamma = w_c + \frac{Av_f}{R} + \left(\frac{w_r^3}{w_p^2}\right)\epsilon_1^{IB}(w_r) \quad (3.9)$$

La largeur de la résonance ne dépend donc pas uniquement du taux de collision électronique modifié mais également de la partie imaginaire de la fonction diélectrique interbandes au voisinage de la résonance plasmon.

## 2. Résonance plasmon de surface:

### 2.1 Effet de taille:

Le problème de l'interaction d'une particule sphérique de taille arbitraire avec une onde plane monochromatique a été traité dès 1908 par Gustav Mie.

Dans cette section nous voulons résoudre par la théorie de Mie les équations de Maxwell pour une onde lumineuse de fréquence  $w$ , représentée comme onde plane, diffusée par une particule sphérique, ceci exige que nous sommes capables de décrire la propagation de lumière dans un milieu linéaire, isotrope et homogène. Dans ce cas, les équations du Maxwell peuvent être réduites à résoudre les équations d'ondes pour le champ électrique  $E$  et magnétique  $H$  :

$$\begin{aligned} \nabla^2 E + k^2 E &= 0 \\ \nabla^2 H + k^2 H &= 0 \end{aligned} \quad (3.10)$$

avec  $k^2 = \epsilon\mu w^2$

Où  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique et  $\mu$  est perméabilité magnétique du milieu.

$E$  et  $H$  sont reliés entre eux par :

$$\begin{aligned} \nabla \times E &= iw\mu H \\ \nabla \times H &= -iw\epsilon E \end{aligned} \quad (3.11)$$

avec:  $\nabla \cdot E = 0, \quad \nabla \cdot H = 0.$

Pour résoudre les équations d'ondes vectorielles, nous exprimons  $E$  et  $H$  comme une combinaison linéaires des fonctions vectorielle  $M$  et  $N$ . Ces fonctions satisfont l'équation d'ondes et sont reliées entre eux par  $N = k^{-1}\{\nabla \times M\}$ .

La solution générale peut être écrit sous la forme [6]:

$$\begin{aligned}
 M_{\begin{Bmatrix} e \\ o \end{Bmatrix}mn} &= \frac{m}{\sin \theta} \begin{Bmatrix} -\sin m\phi \\ \cos m\phi \end{Bmatrix} P_n^m(\cos \theta) z_n(r) e_\theta \\
 &\quad - \begin{Bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{Bmatrix} \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(r) e_\phi \\
 N_{\begin{Bmatrix} e \\ o \end{Bmatrix}mn} &= \frac{z_n(r)}{r} \begin{Bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{Bmatrix} n(n+1) P_n^m(\cos \theta) e_r \\
 &\quad + \begin{Bmatrix} \cos m\phi \\ \sin m\phi \end{Bmatrix} \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r z_n(r)] e_\theta \\
 &\quad + m \begin{Bmatrix} -\sin m\phi \\ \cos m\phi \end{Bmatrix} \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{1}{r} \frac{d}{dr} [r z_n(r)] e_\phi
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Les fonctions  $z_n(r)$  sont des combinaisons linéaire des fonctions de Bessel sphériques  $j_n(r)$  et  $y_n(r)$ .

$$\begin{aligned}
 j_n(r) &= \sqrt{\frac{\pi}{2r}} J_{n+1/2}(r) \\
 y_n(r) &= \sqrt{\frac{\pi}{2r}} Y_{n+1/2}(r)
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

où  $J_\nu$  et  $Y_\nu$  sont les fonctions de Bessel d'ordre  $\nu$  de première et deuxième espèce, respectivement.

Les champs  $E_s$  et  $H_s$  diffusés peuvent être exprimés par les harmoniques sphériques vectorielles:

$$\begin{aligned}
 E_s &= \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} E_0 (i a_n N_{e1n}^{(3)} - b_n M_{o1n}^{(3)}) \\
 H_s &= \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} E_0 (i b_n N_{o1n}^{(3)} - a_n M_{e1n}^{(3)})
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

Les coefficients  $a_n, b_n$  sont calculés à partir des conditions de continuité à la surface de la sphère et sont donnés par:

$$\begin{aligned}
 a_n &= \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)} \\
 b_n &= \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)}
 \end{aligned}
 \tag{3.15}$$

où  $x$  est le paramètre de taille sans dimensions:

$$x = kR = \frac{2\pi n_m R}{\lambda}, \quad m^2 = \varepsilon / \varepsilon_m, \quad \text{et } \psi_n \text{ et } \xi_n \text{ sont les fonctions de Ricatti-Bessel}$$

d'ordre  $n$  :

$$\begin{aligned}
 \psi_n(r) &= rj_n(r) \\
 \xi_n(r) &= rh_n^2(r)
 \end{aligned}
 \tag{3.16}$$

Les sections efficaces d'extinction et de diffusion s'expriment alors comme la somme de contributions multipolaires :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re\{a_n + b_n\} \tag{3.17}$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left\{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \right\} \tag{3.18}$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff}$$

Il est possible de montrer que les résultats obtenus dans l'approximation dipolaire sont tout à fait compatibles avec ceux de la théorie de Mie. En effet, un développement limité des équations précédentes en fonction de  $x = kR \ll 1$  met en évidence que le terme d'ordre le plus bas est porté par le coefficient  $a_1$  et que son ordre est  $(kR)^3$ . En se limitant à cet ordre, on retrouve les formules de l'approximation dipolaire et l'on constate, d'après les formules précédentes, que l'extinction (absorption) varie comme le volume et la diffusion comme le carré du volume de la particule dans cette approximation.

La Figure.3.3 présente la simulation de la section efficace d'extinction calculée pour une nanoparticule sphérique d'argent de diamètre 90 nm. Les différentes courbes correspondent à la troncature de la série à différents ordres  $N$ ,

$$\sigma_{ext} \cong \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^N (2n+1) \Re\{a_n + b_n\}$$

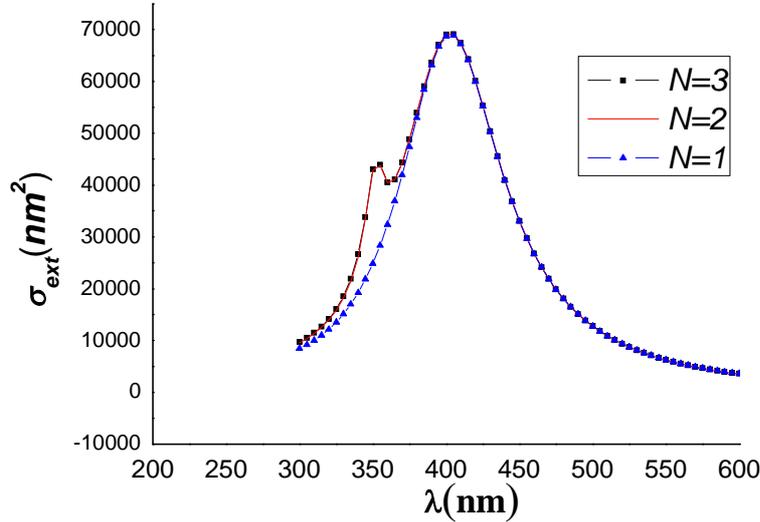


Figure.3.3: Spectre d'extinction d'une nanoparticule d'argent de diamètre 90nm en fonction de  $N$ ,  $A=0.5$ ,  $\epsilon_m = 1$ .

On constate qu'il suffit seulement de tronquer la série à  $N = 3$  pour que le calcul atteigne la convergence, au moins en dessous de cette taille particulière.

Dans la figure suivante 3.4, nous avons calculés les sections efficaces d'extinction d'une nanoparticule sphérique d'argent par la théorie de Mie et l'approximation dipolaire.

Pour des nanoparticules avec des dimensions faibles devant la longueur d'onde  $\lambda$  de lumière excitant ( $\lambda \gg 2R$ ), seulement le terme dipolaire de l'équation de Mie contribue à la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  des nanoparticules. La théorie de Mie se réduit alors à

$$\sigma_{ext} = \frac{9V\epsilon_m^{3/2}}{c} \frac{w\epsilon_2(w)}{[\epsilon_1(w) + 2\epsilon_m]^2 + (\epsilon_2(w))^2} \quad (3.19)$$

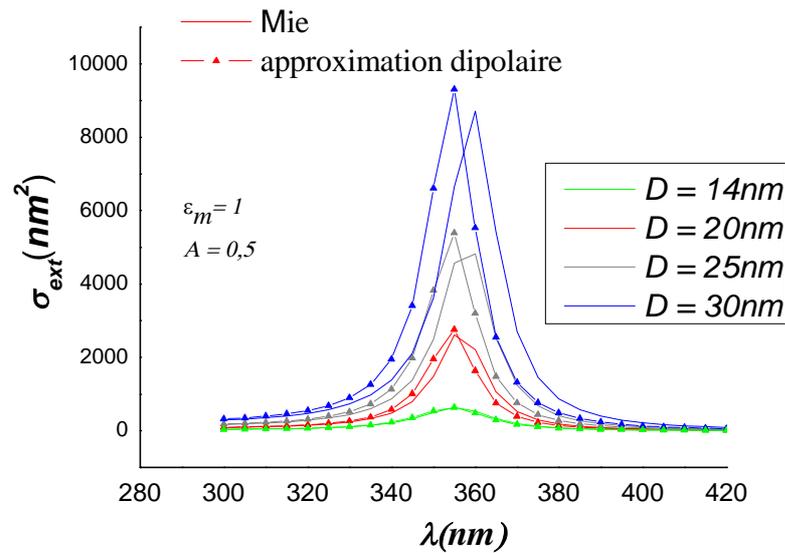


Figure 3.4: Sections efficaces d'extinction d'une nanoparticule sphérique d'argent calculés par la théorie de Mie et l'approximation dipolaire en fonction de la taille de nanoparticule.

De cette approximation la résonance se produit quand  $\epsilon_1(w) \approx -2\epsilon_m$  si  $\epsilon_2$  est petite ou dépend faiblement de  $w$ . La largeur de bande et la taille de crête sont rudement déterminées par  $\epsilon_2(w)$ . Cependant, dans l'approximation dipolaire, il n'y a aucune dépendance de taille excepté la variation de l'intensité due à la dépendance du volume  $V$  au rayon  $R$  de particule.

La figure 3.5.(a) montre les spectres d'absorption des nanoparticules d'or de différentes tailles. L'absorption de plasmon apparaît clairement et ses maximums se déplacent vers le rouge avec l'augmentation de diamètre de particules ( $\lambda_{\text{max}} = 385, 370, 365, 355$  et  $352$  nm pour les particules 80, 60, 40, 20 et 10 nm ).

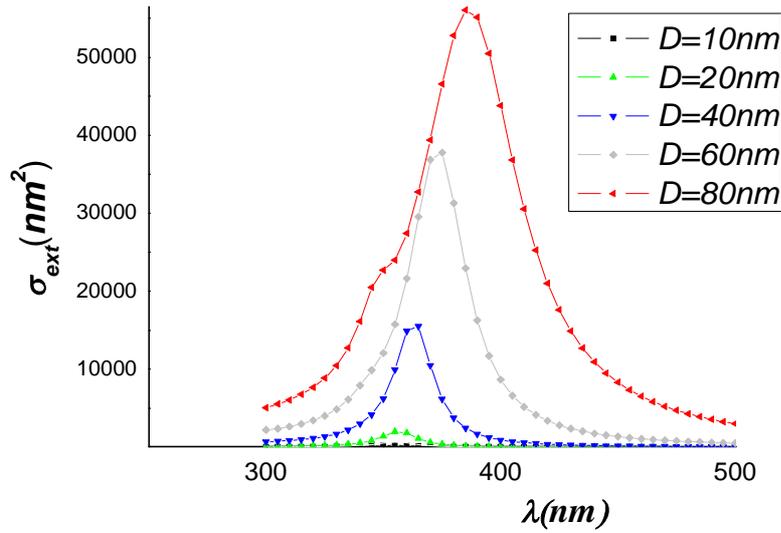


Figure 3.5. (a): Résultats de Mie pour le spectre d'extinction des nanoparticules sphériques d'argent ayant des diamètres entre 10 – 80nm.

La figure.3.5. (b) montre la dépendance entre la largeur de bande de plasmon et le diamètre de particules. De cette courbe on peut voir que la largeur diminue d'abord avec l'augmentation de la dimension de particule puis augmente pour un minimum  $\sim 22$  nm.

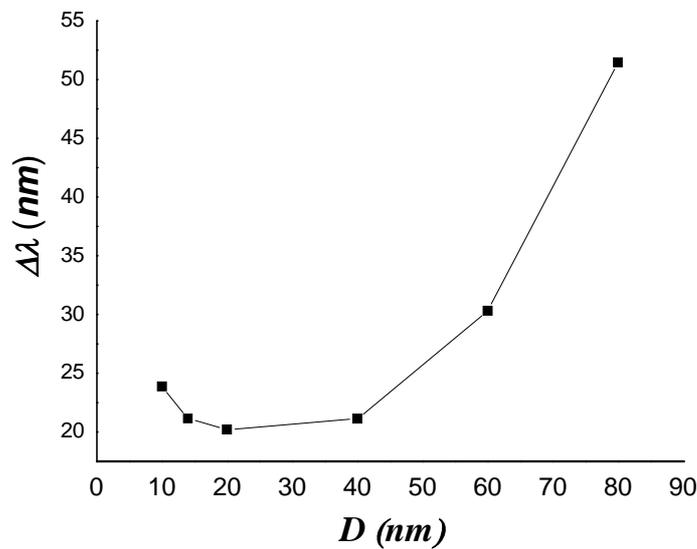


Figure.3.5.b: Largeur de bande de plasmon en fonction de diamètre de particules.

Pour les plus grands nanoparticules ( $2R > 25$  nm) la section efficace d'extinction dépend également des modes multipolaires d'ordre élevées dans l'équation de Mie et le spectre d'extinction est alors également dominé par l'absorption de quadripôle et d'octuple aussi bien comme la diffusion. Ces modes plus élevés d'oscillation dépendent explicitement des dimensions de particules, et avec l'augmentation de la taille, le maximum d'absorption et d'extinction est décalée à une plus longue longueur d'onde et la largeur de la bande augmente.

Toute l'absorption de la bande de plasmon est alors la superposition de toutes les oscillations multipolaires à différentes énergies. L'excitation des modes d'ordre plus élevées est expliquée en termes de polarisation non homogène des nanoparticules par le champ électromagnétique comme la taille de particule devient comparable à la longueur d'onde du rayonnement excitant.

L'élargissement de la bande de plasmon est alors habituellement attribué aux effets de retardement. D'autre part, l'augmentation de la largeur de bande ou d'une manière équivalente la perte plus rapide de la cohérence de la résonance de plasmon a pu qualitativement également être décrite comme le résultat des interactions entre le dipôle et le quadripôle (et les ordres les plus élevées) du mouvements oscillants des électrons, et ainsi détruire la cohérence de phase.

Dans le cas d'un gaz parfait des électrons libres et dans la limite de  $w_c \ll \omega$ , la largeur  $\Gamma$  de la bande de plasmon est donnée par le taux de collision électronique  $w_c$  tandis que pour les métaux réel la largeur prend un fonction complexe dépendant de l'expression de la fonction diélectrique contenant les termes intrabande et interbande.

Comme nous avons vu précédemment, pour un métal massif avec des frontières infinies, le taux de collision électronique est déterminé par les processus de diffusion électron-électron, électron-phonon, et électron-défaut. Le terme phonon-électron est dominé pour ces métaux, et  $w_c$  devrait être une constante.

Cependant, pour des petites particules on assume que ceci n'est pas valide. La surface se comporte comme un diffuseur additionnel parce que, le libre parcours moyen des électrons devient comparable à la taille des particules. Alors, les interactions des électrons de conduction avec la surface de particules dominant dans ce cas, et le taux de collision dépend alors du rayon  $R$  de particules (équation 3.5).

Ce modèle donne une meilleure compréhension physique sur l'absorption de plasmon, particulièrement pour les effets des tailles intrinsèques.

La figure.3.6 montre la décomposition de l'extinction pour des particules de diamètre 20 et 60nm à des contributions d'absorption et de diffusion. Pour le cas d'une nanoparticule de 20nm, la contribution de diffusion est petite, et chacune des trois courbes a une dépendance semblable à la longueur d'onde. Cette situation change nettement pour les particules de diamètre 60nm. Ici nous voyons que la diffusion est plus importante que l'absorption pour les longueurs d'onde plus longue que 350 nm.

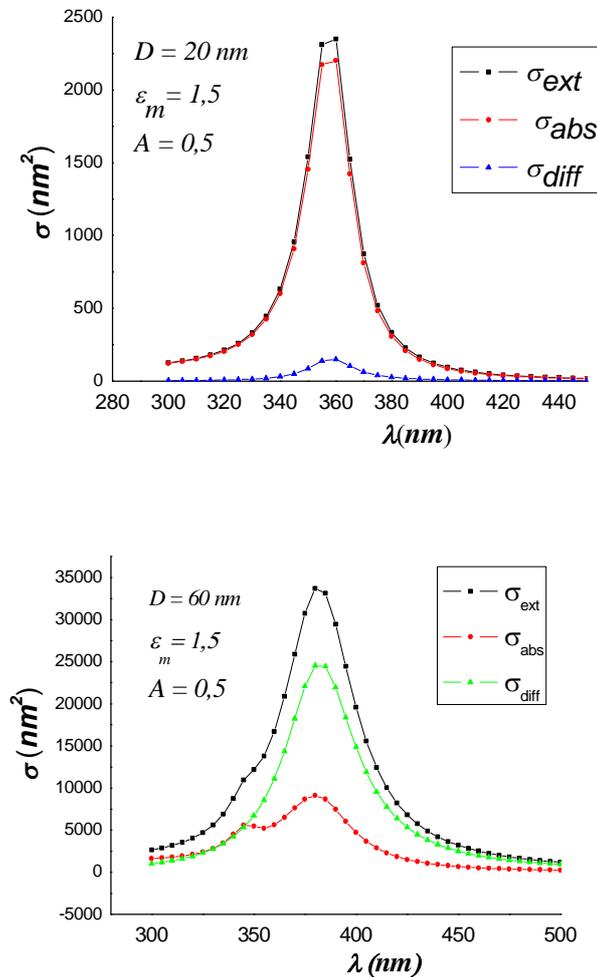


Figure.3.6: Résultats de la théorie de Mie pour des nanoparticules sphériques 20 et 60nm, montrant la décomposition de la section efficace d'extinction à des contributions diffusion et absorption.

La contribution de diffusion est considérablement plus décalée vers le rouge que l'absorption, ainsi nous voyons que le décalage vers le rouge et l'élargissement du spectre de l'extinction quand la taille des particules augmente est due en grande partie à la croissance de diffusion.

## 2. Effet de forme:

Jusqu'à présent, nous avons considéré des nanoparticules sphériques. La réponse optique est notablement modifiée par la forme des objets.

Dans l'approximation quasi statique au cas d'une nanoparticule ellipsoïdale de constante diélectrique  $\varepsilon$ , définie de façon générale par ses demi axes  $a, b, c$  avec  $a > b > c$ , le problème consiste à nouveau à utiliser les conditions aux limites en négligeant les effets de propagation. Pour une polarisation de l'onde électromagnétique incidente suivant l'axe principale  $i = x, y$  ou  $z$ , associé au demi axes  $a, b$  ou  $c$  respectivement (figure 3.8.), la polarisabilité est donnée par [2,13]:

$$\alpha_i = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i(\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (3.19)$$

où  $\varepsilon_m$  est la constante diélectrique du milieu environnant. Cette expression est similaire à celle obtenue pour une sphère, avec la présence d'un coefficient géométrique additionnel  $L_i$ :

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(u + l_i^2) \sqrt{(u + a^2)(u + b^2)(u + c^2)}} \quad (3.20)$$

avec  $l_x = a, l_y = b$  et  $l_z = c$  ( $u$  est l'élément d'intégration). Il apparaît que  $L_x + L_y + L_z = 1$ , et donc  $L_i = 1/3$  pour une sphère dont les trois coefficients sont identiques.

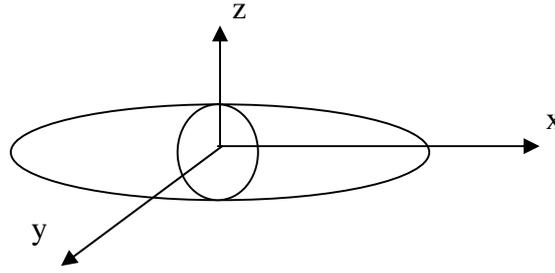


Figure.3.8: Schéma général d'un ellipsoïde d'axes  $a \neq b \neq c$ .

Dans le cas général, le champ appliqué  $\vec{E}_0$  est orienté de manière quelconque par rapport aux axes de l'ellipsoïde (vecteur directeur  $\vec{e}_z$ ). Le dipôle induit par  $\vec{E}_0$  peut s'écrire [13]:

$$\begin{aligned} \vec{p} &= 3\varepsilon_m (\alpha_x E_0^x \vec{e}_x + \alpha_y E_0^y \vec{e}_y + \alpha_z E_0^z \vec{e}_z) \\ &= 3\varepsilon_m (\alpha_x (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_x) \vec{e}_x + \alpha_y (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_y) \vec{e}_y + \alpha_z (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_z) \vec{e}_z) E_0 \end{aligned} \quad (3.21)$$

Les sections efficaces de diffusion et d'extinction sont données par :

$$\begin{aligned} \sigma_{ext} &= 3K \operatorname{Im} \left\{ \alpha_x (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_x)^2 + \alpha_y (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_y)^2 + \alpha_z (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_z)^2 \right\} \\ \sigma_{diff} &= \frac{3K^4}{2\pi} \left\{ |\alpha_x|^2 (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_x)^2 + |\alpha_y|^2 (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_y)^2 + |\alpha_z|^2 (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_z)^2 \right\} \\ \sigma_{abs} &= \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \cong \sigma_{ext} \end{aligned} \quad (3.22)$$

Dans le cas d'une excitation par un champ électrique polarisé colinéairement avec un des axes principaux de l'ellipsoïde. On montre que l'on peut écrire [2] :

$$\sigma_{ext}^i = \frac{2\pi\varepsilon_m^{3/2} V}{L_i^2} \frac{\varepsilon_I}{\lambda \left( \varepsilon_R + \frac{1-L_i}{L_i} \varepsilon_m \right)^2 + (\varepsilon_I)^2} \quad (3.23)$$

Où  $V$  est le volume de l'ellipsoïde.

La réponse optique présente trois résonances plasmon de surface (dégénérées pour une sphère) associées aux trois axes. Elle va donc dépendre de la polarisation de l'onde incidente, définie par rapport à l'orientation de l'ellipsoïde. Suivant la direction de

polarisation  $i$ , la fréquence de résonance  $w_r^i$  est en première approximation déterminée par:

$$L_i \varepsilon_R(w_r^i) + (1 - L_i) \varepsilon_m = 0 \quad (3.24)$$

Dans le cas d'un sphéroïde, c'est-à-dire d'un ellipsoïde pour lequel deux demi axes sont identiques,  $L_i$  prend une forme en fonction de l'excentricité  $e$  ( $e^2 = 1 - c^2/a^2$ ).

Pour un sphéroïde de type prolata ( $a > b = c$ ):

$$L_x = \frac{1 - e^2}{e^2} \left( -1 + \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) \right) \quad (3.25)$$

et  $L_y = L_z = (1 - L_x)/2$ . Pour un type oblate ( $a = b > c$ ):

$$L_x = \frac{\sqrt{1 - e^2}}{2e^2} \left( \frac{1}{e} \left( \frac{\pi}{2} - \arctan \frac{\sqrt{1 - e^2}}{2e^2} \right) - \sqrt{1 - e^2} \right) \quad (2.26)$$

et  $L_y = L_x$ ,  $L_z = (1 - 2L_x)$

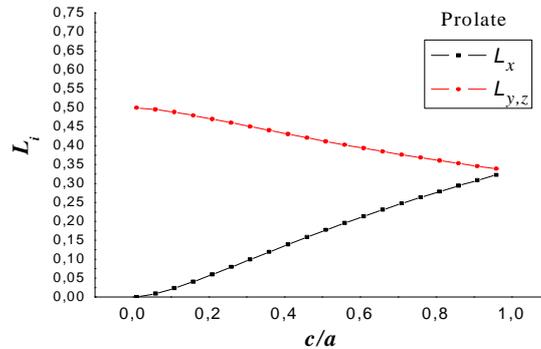


Figure.3.10: Facteurs de forme d'une ellipsoïde prolata en fonction du rapport petit axe grand axe  $c/a$ .

La section efficace d'extinction présente alors deux résonances dont les fréquences dépendent de la forme, et sont indépendantes de la taille de l'objet. La différence entre les deux est plus marquée en diminuant le rapport d'aspect  $c/a$ , comme cela se voit sur les

figures 3.11. (a) et 3.11. (b) dans le cas d'un prolate pour  $c/a = 0,9$  et  $0,4$ . En effet, le mode selon le grand axe donne une section efficace plus grande car il est équivalent à un plus grand volume de matière. Dans une certaine limite, les caractéristiques optiques pourront donc être ajustées en modifiant la forme des l'objets.

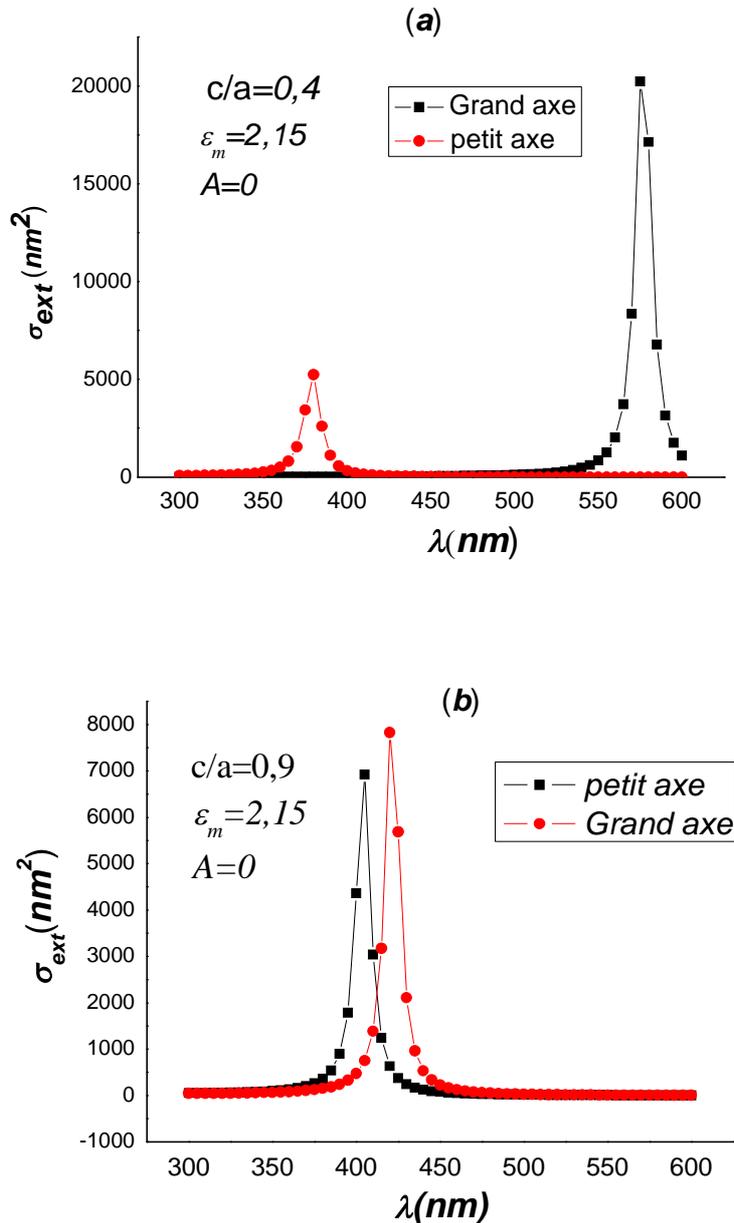


Figure.3.11: Section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent de forme prolate pour deux valeurs du rapport d'aspect (a)  $c/a = 0,4$  et (b)  $c/a = 0,9$ .

### 2.3. Effet de la matrice extérieure:

A partir de l'expression (3.19) il est clair que la position spectrale de la résonance plasmon de surface ne présente pas de dépendance en taille. En toute rigueur, ceci n'est pas exactement vrai si l'on modifie la constante diélectrique de la particule en introduisant une dépendance en taille du terme de collisions mais l'effet induit est surtout sensible sur la largeur de la résonance. Par contre, l'énergie de la résonance plasmon peut être très sensible à la valeur de  $\epsilon_m$ . Pour un métal donné, elle peut être modifiée par son environnement par l'intermédiaire de sa constante diélectrique  $\epsilon_m$ .

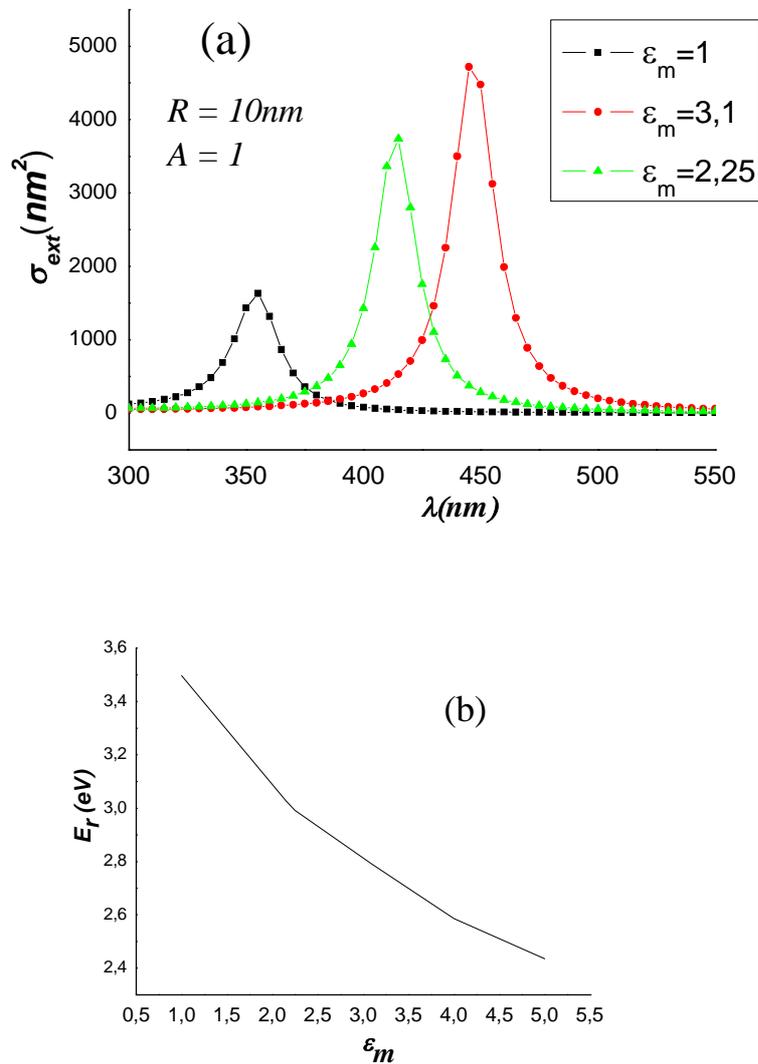


Figure 3.12 : Effet du milieu extérieur; (a) résonance plasmon de surface d'une nanoparticule d'argent insérée dans une matrice de verre ( $\text{SiO}_2$ ,  $\epsilon_m = 2.25$ ), d'alumine ( $\epsilon_m = 3.1$ ) ou vide ( $\epsilon_m = 1$ ). (b) énergie de résonance en fonction de  $\epsilon_m$ .

La figure 3.12 présente l'évolution de la position et de la largeur de la RPS calculée pour une nanoparticule de 20 nm en fonction de  $\epsilon_m$ . L'énergie de résonance de la RPS est une fonction décroissante de  $\epsilon_m$ . Plus  $\epsilon_m$  est élevée plus le milieu extérieur est polarisable, et donc susceptible d'écranter les charges accumulées à la surface de la nanoparticule. Par analogie avec un oscillateur mécanique classique, une augmentation de  $\epsilon_m$  correspond à une diminution de la raideur et donc de la fréquence de résonance. En outre, lorsque  $\epsilon_m$  augmente, la RPS se produit à des énergies pour lesquelles l'amortissement interbandes est de plus en plus faible. Du fait de la réduction de l'amortissement interbandes, l'amplitude de la RPS augmente avec  $\epsilon_m$  (Fig.3.12). L'absorption ou l'extinction est exaltée d'environ un ordre pour une nanoparticule insérée dans une matrice de verre, par rapport au cas d'une nanoparticule dans le vide ( $\epsilon_m = 1$ ).

#### 2.4. Effet de température:

L'étude des propriétés optiques des nanoparticules métalliques a été souvent effectuée aux températures ambiantes, et la recherche systématique sur la façon de changement de ces propriétés en fonction de la température semble avoir manqué jusqu'ici.

Dans cette section nous allons présenter un modèle théorique pour simuler ces effets sur la réponse optique des nanoparticules. Nous limiterons la gamme de la température entre 100 et 400K pour maintenir la stabilité des nanoparticules.

Pour construire un modèle décrivant leur effet sur la réponse optique d'une nanoparticule métallique, nous allons utiliser les expressions de Mie. Nous devons expliquer (a) la dépendance de la température avec la fonction diélectrique du métal, et (b) l'expansion/contraction des dimensions de la sphère [30,31,32].

Pour expliquer l'effet en (a), nous décrivons la réponse diélectrique du métal en utilisant le modèle de Drude :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_c)} \quad (3.27)$$

Assumant que la variation de  $m^*$  avec  $T$  peut être négligeable,  $w_p$  dépend de  $T$  par des effets volumétriques :

$$w_p = w_{p0} [1 + \gamma(T - T_0)]^{-1/2} \quad (3.28)$$

où  $\gamma$  est le coefficient d'expansion du métal, et  $T_0$  est la température de référence prise pour être la température ambiante. Comme nous avons vu précédemment, La fréquence de collision aura des contributions de diffusion phonon-électron, électron-électron, et diffusion surfacique :

$$w_c = w_{cp} + w_{ce} + w_s \quad (3.29)$$

Et peut être modelé en utilisant les divers modèles de diffusion dans la littérature [30,32,18]. Nous obtenons ainsi :

$$w_{cp}(T) + w_0 \left[ \frac{2}{5} + 4 \left( \frac{T}{\theta} \right)^{5\theta/T} \int_{\theta}^{\infty} \frac{z^4 dz}{e^z - 1} \right] \quad (3.30)$$

où  $\theta$  est la température de Debye et  $w_0$  un constant. En outre, nous avons:

$$w_{ce}(T) = \frac{1}{12} \pi^3 \frac{\Gamma' \Delta}{\hbar E_F} \left[ (k_B T)^2 + (\hbar \omega / 2\pi)^2 \right] \quad (3.31)$$

$$w_s = \frac{g v_F}{[R(T)]} \quad (3.32)$$

Où  $v_F$  la vitesse de Fermi du métal.

Les dimensions de particule sont en fonction de la température:

$$R(T) = R_0 \left[ 1 + \frac{\gamma}{3} (T - T_0) \right]$$

Ainsi les équations (3.27)-(3.32) fournit un modèle qui montre la dépendance de la température de  $\varepsilon$ .

<i>Symbole</i>	<i>signification</i>	<i>valeur</i>	<i>unité</i>
$\Gamma'$	moyenne de surface de Fermi de la probabilité de diffusion	0.55	
$\gamma$	coefficient d'expansion du métal	19	$10^{-6} K^{-1}$
$\theta$	température de Debye	220	$K$
$E_F$	énergie de Fermi	5.48	$eV$
$\Delta$	diffusion umklapp partielle	0.73	

Tableau.3.1: Valeurs des paramètres utilisées

La figure 3.13 présente le spectre d'extinction en fonction de la longueur d'onde à différentes températures. On peut observer que la résonance plasmon de surface se déplace vers les longues longueurs d'onde quand la température augmente.

D'ailleurs, la largeur du spectre augmente aussi avec l'augmentation de la température et ceci peut être attribué à la forte dépendance entre la température et la fréquence de collision d'électron  $w_c$ .

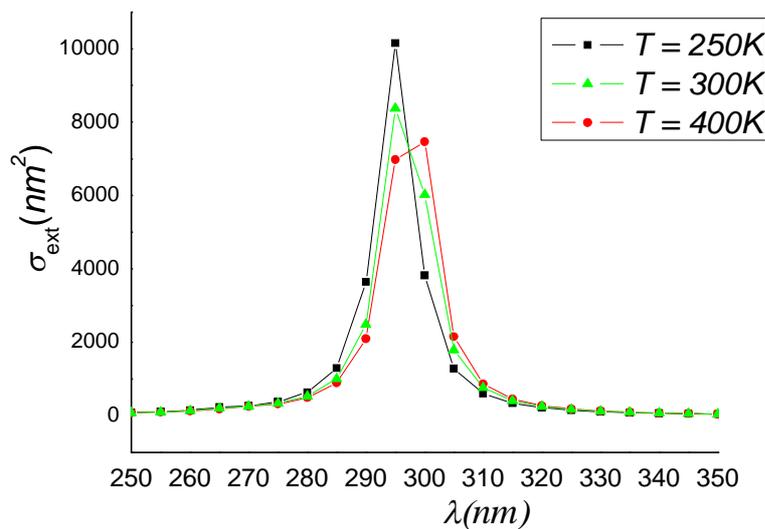


Figure 3.13: Spectre d'extinction à différentes températures.

La figure 3.14.(a) présente l'effet de la température sur le spectre d'extinction d'une sphère d'argent de rayon  $R = 20\text{nm}$  à la fréquence de résonance. Il apparaît qu'il existe une température optimale ( $\sim 200\text{-}250\text{K}$ ) pour le spectre pour atteindre des valeurs maximales.

Les résultats montrés dans la figure 3.14.(b) se comportent tout à fait semblable à ceux dans (a), sauf que la température optimale change. Il est évident aussi que les valeurs du spectre obtenu sont plus faibles que celles obtenus dans (a).

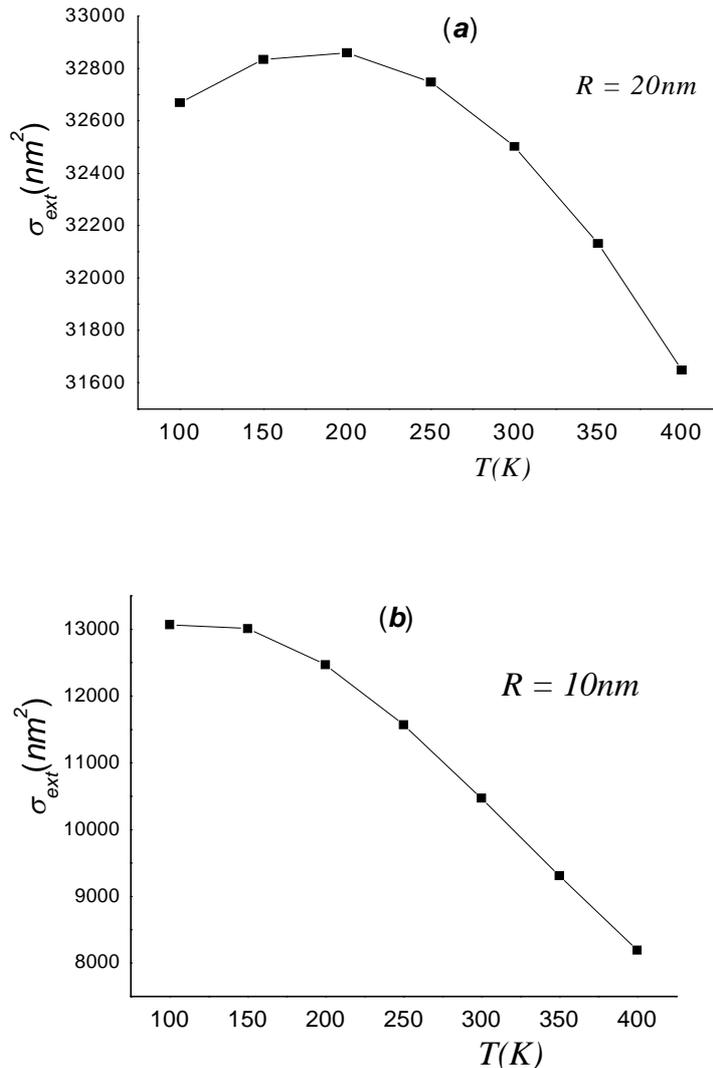


Figure 3.14: Effet de température sur le spectre d'extinction à la fréquence de résonance d'une sphère d'argent de rayon (a)  $R = 20\text{nm}$  et (b)  $R = 10\text{nm}$ .

Une implication intéressante de ces résultats est que si on prévoit d'augmenter ces quantités en abaissant la température de nanosphère, on doit se rendre compte de

l'existence d'une certaine température critique au-dessous de laquelle ces quantités commenceront à diminuer avec l'abaissement des températures.

## **2.5. Effet de couplage des nanoparticules métalliques en interaction:**

L'oscillation des plasmons de surface dans les nanoparticules métalliques est rigoureusement changée si les particules sont emballées en forte densité dans un milieu réactif de sorte que les différentes particules sont électriquement couplées entre eux.

Il a été vu théoriquement et expérimentalement que lorsque les nanoparticules sphériques d'or sont suffisamment proches l'une de l'autre, le couplage électromagnétique de ces particules devient efficace pour des distances particule-particule plus petit de cinq fois le rayon de particule ( $d < 5R$ , où  $d$  est la distance entre particules et  $R$  est le rayon des particules) et peut mener aux spectres d'extinction compliqués selon la taille et la forme de l'agrégat formé des nanoparticules, Cet effet est négligeable si  $d > 5R$  [1,33].

Puisque le couplage entre particules est plus fort que le couplage dans le milieu environnant, la théorie de Mie développée pour les solutions très diluées et les particules isolées ne peut pas décrire le spectre optique d'absorption.

### **2.5.1. Théorie de milieu effective de Maxwell Garnett:**

La théorie de milieu effective proposé par J. C. Maxwell Garnett [1,34,35] a été appliquée avec succès à ce problème pour expliquer le comportement optique d'absorbance des nanoparticules métalliques emballés dans un milieu réactif. La théorie de Maxwell Garnett est strictement valide dans la limite quasistatique ( $2R \ll \lambda$ ) avec des petites distances entre particules mais peut être généralisée à divers formes des particules.

Les propriétés optiques des petites particules sont principalement déterminées par deux contributions :

Propriétés des particules agissant comme individus bien isolés et les propriétés collectives de l'ensemble entier.

Dans un ensemble de grand nombre de particules, les interactions électromagnétiques entre les particules jouent un rôle important pour offrir une description satisfaisante de l'oscillation des plasmons de surface. tandis que les particules métalliques isolés sont caractérisés par leurs propriétés matérielles, longueurs caractéristiques, les

formes géométriques, les particules agrégés sont caractérisés par leur facteurs de remplissage, détails de la structure géométriques, etc. le facteur de remplissage  $f$  est donné par:

$$f = \frac{V_{particule}}{V_{échantillon}} \quad (3.33)$$

En appliquant la théorie de Lorentz de propriétés diélectriques aux nanoparticules (figure.3.15), on peut écrire l'expression du champ électrique efficace à la position d'une particule donnée comme le champ local de Lorentz,

$$E_{local} = E_{Maxwell} + E_s + E_{proche} \quad (3.34)$$

où  $E_{Maxwell}$  est le champ incident,  $E_s$  est le champ dû à la polarisation autour de la sphère, et  $E_{proche}$  est le champ dû aux dipôles à l'intérieur de la sphère.

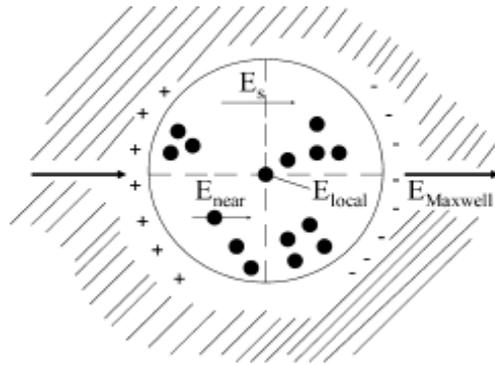


Figure.3.15: Concept de la sphère de Lorentz appliqué à la matière de la nanoparticule.

Sous une telle situation,  $E_{proche} = 0$  quand les champs de diffusion de toutes les particules dans la sphère de Lorentz sont annulés par l'interférence au centre de sphère, mais le champ  $E_s$  est pris en compte et est donné par:

$$E_s = \frac{4\pi}{3} P \quad (3.35)$$

Le champ local peut être utilisé pour déduire l'expression de la polarisation ( $P$ ):

$$P = \sum_i N_i \alpha_i E_{local}(i) \quad (3.36)$$

Où  $\alpha_i$  est la polarisabilité de la particule numérotée par  $i$ .

La polarisabilité d'une particule sphérique avec une fonction diélectrique  $\varepsilon$  et un rayon  $R$  est défini comme suit:

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} R^3 \quad (3.37)$$

Si l'approximation quasistatique est satisfaite, le système peut être remplacé par *un milieu effectif*. Le milieu effective acte approximativement comme un matériel homogène et peut être décrit par *la fonction diélectrique effective*,  $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{1,eff} + i\varepsilon_{2,eff}$ , de l'échantillon.

La relation de Clausius Mossotti décrit la relation entre  $\varepsilon_{eff}$  et  $\alpha$  [1,34,35]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} R^3 \quad (3.38)$$

En introduisant le facteur de remplissage  $f$ , l'équation précédente peut être également exprimé sous la forme :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (3.39)$$

En traitant un matériel composé de deux inclusions équivalentes, la formule de Maxwell Garnett est changée à la forme:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m} \quad (3.40)$$

Les figures.3.16 (a) et (b) montrent les parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique effective en fonction de la fréquence angulaire pour différents facteurs de remplissage.

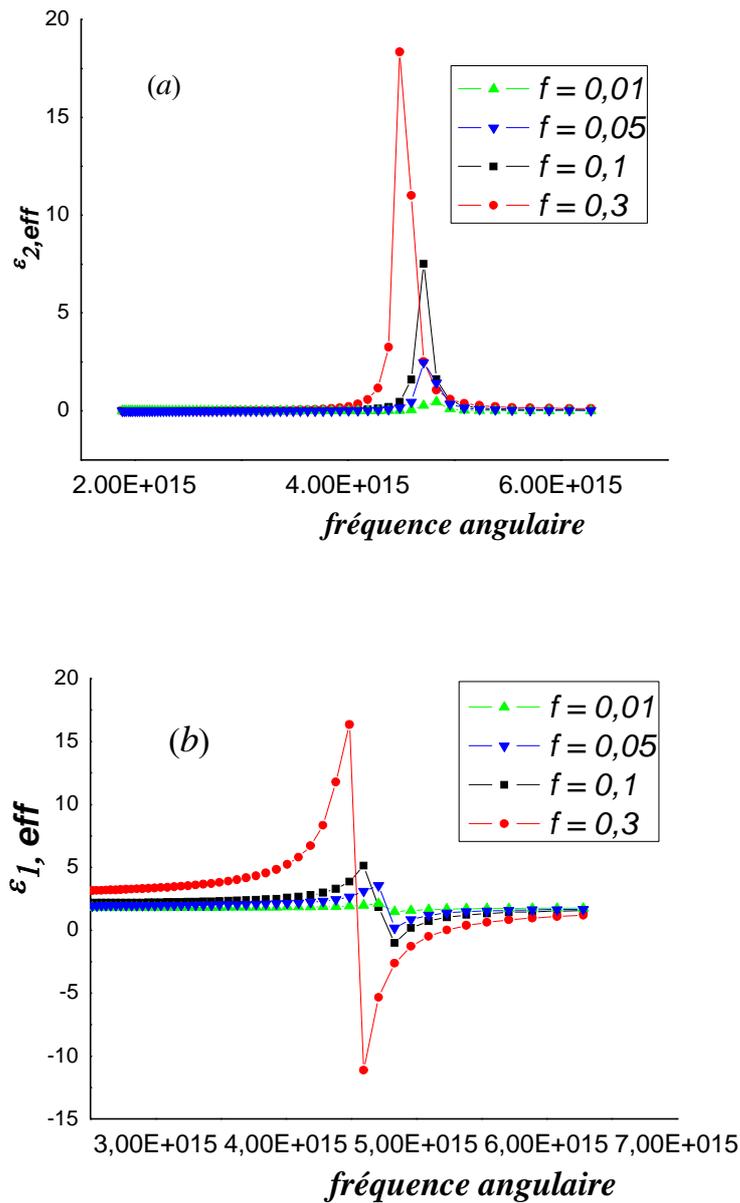


Fig. 3.16: (a) Partie imaginaire et (b) réelle de la fonction diélectrique effective

$$\varepsilon_m = 1.77.$$

Les courbes ont été obtenues en supposant que  $\varepsilon_m$  est réel et constant. De la figure.3.16, on peut observé que la fréquence angulaire de résonance présente un déplacement vers les faibles énergie en fonction du facteur de remplissage.

La figure.3.17 montre le spectre d'absorption calculé dans le cadre de la théorie de Maxwell Garnett pour différents facteurs de remplissage.

Pour les très bas facteurs de remplissage, les expressions de Maxwell Garnett se réduisent à la théorie de Mie dans la limite quasistatique. À un plus haut remplissage, un déplacement vers le rouge et un élargissement du RPS est prévu et est montré dans la figure.3.17.

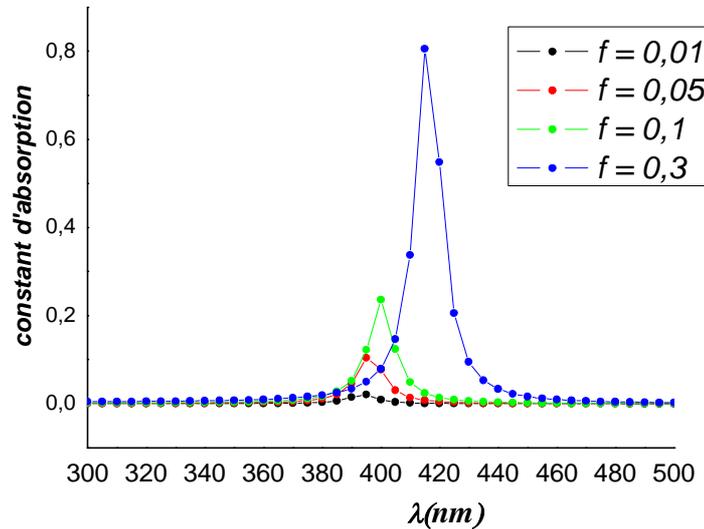


Figure 3.17: Spectre d'absorption calculé dans le cadre de la théorie de Maxwell Garnett pour différents facteurs de remplissage.

La dérivation de maxwell Garnett est fondée sur l'hypothèse des champs homogènes dans et en dehors des nanoparticules et limitée à des bas facteurs de remplissage  $f$ . La théorie de Maxwell Garnett est seulement valide pour les ensembles dilués de particules, qui couplent électriquement entre eux à travers un champ lointain. Si les particules sont très proches selon leur champ proche, la théorie échoue.

### 2.5.2. Effet de la distance entre nanoparticules:

Dans l'approche de Maxwell Garnett, nous avons vu qu'une description plus simple des agrégats de nanoparticules peut être réalisée en utilisant des approximations de milieu effective, où l'agrégat est remplacé par un objet efficace qui a une constante diélectrique uniforme quand la densité globale est suffisamment basse et la polarisabilité des particules n'est pas très élevés. Cependant, pour les très proches particules, la théorie de Maxwell Garnett ne peut pas être adopté pour décrire le couplage entre ces particules.

Le cadre général pour modéliser la réponse optique d'une collection de sphères implique la solution cohérente de la réponse de chaque particule au champ incident et aux champs diffusés par les autres particules. Les particules sphériques des matériaux non magnétiques avec des tailles plus petites que la longueur d'onde de la lumière répondent principalement au composant dipolaire électrique du champ local. Par conséquent, quand les nanoparticules ne sont pas espacées trop étroitement, la réponse d'un agrégat au rayonnement électromagnétique peut être déterminée par la solution cohérente des polarisations dipolaires électriques, de chaque sphère dans le domaine de la lumière incidente et la somme des champs dipolaires des autres particules [24,35,36,37,38]. Dans cette section, nous sommes intéressés à la diffusion de la lumière par chaînes linéaires unidimensionnelles.

Le champ  $E_{s,j}$  diffusé par un dipôle  $j$  dans la direction transversale est [36,39] :

$$E_{s,j} = k^3 \alpha_j E_j e^{ikr} \left( \frac{1}{kr} - \frac{1}{(kr)^3} + \frac{i}{(kr)^2} \right) \quad (3.41)$$

Où  $E_j$  est le champ vu par le dipôle  $j$ ,  $r$  la distance à ce dipôle et la polarisabilité  $\alpha$  est calculée à partir du coefficient  $a_1$  de la théorie de Mie.

$$\alpha = \frac{3i}{2k^3} a_1 \quad (3.42)$$

Assumant que ces sphères sont organisées en chaîne linéaire de période  $d$ , le système d'équations cohérentes à résoudre est alors grandeur scalaire :

$$E_n = E_{0,n} + \sum_{j \neq n, j=1}^N k^3 \alpha_j E_j e^{ikd|n-j|} \left( \frac{1}{kd|n-j|} - \frac{1}{(kd|n-j|)^3} + \frac{i}{(kd|n-j|)^2} \right) \quad (3.43)$$

Où la somme est exécutée sur tous les  $N$  dipôles de la chaîne excepté le  $n$ ème pour lequel nous calculons le champ.

La section efficace d'une sphère est donnée par:

$$\sigma_{ext} = \text{Im} \frac{4\pi k R^3}{R^3 / \alpha - (kR)^3 S(kd)} \quad (3.44)$$

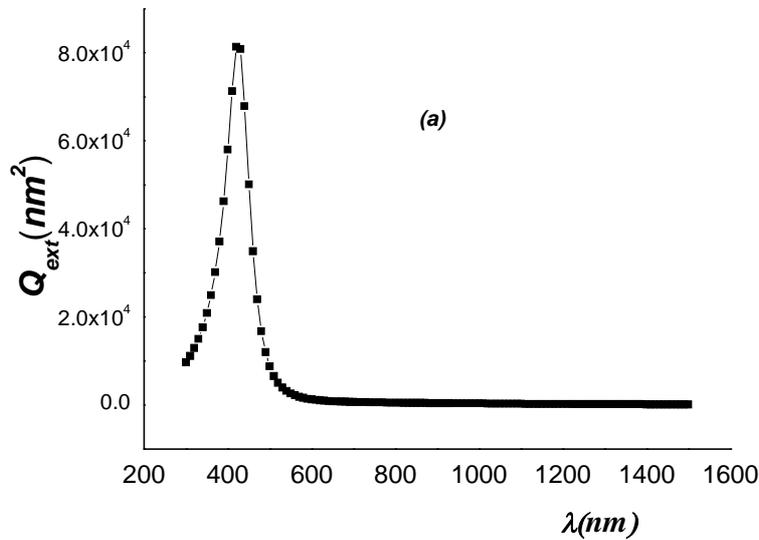
La fonction  $S(x)$  est donnée par [40]:

$$S(x) = 2 \sum_{n>0} e^{inx} \left( \frac{1}{nx} - \frac{1}{(nx)^3} + \frac{i}{(nx)^2} \right) \quad (3.45)$$

Les résonances optiques se produisent quand la partie réelle du dénominateur dans l'expression ci-dessus disparaît.

Sur la figure 3.18 (a) nous avons tracés la section efficace d'extinction  $\sigma_{ext}$  pour les valeurs suivantes des paramètres :  $R = 50\text{nm}$  et  $d = 400\text{nm}$ . La résonance correspondant à  $\lambda=d$  est évidente. Les résultats obtenus est près de celle obtenus par Markel [40]. Sur la figure 3.18 (b), l'origine de la résonance est illustrée. À savoir, nous voyons que dans un intervalle spectral près de  $\lambda = 400\text{nm}$ , un des parties réelles des termes de dénominateur annule l'autre partie.

Notons que la partie réelle de  $S$  détermine la longueur d'onde de la résonance de plasmon et sa partie imaginaire la largeur de plasmon.



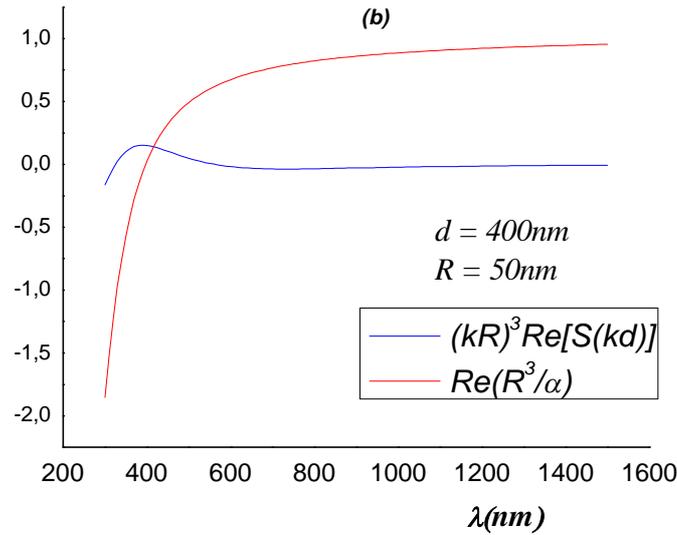


Figure.3.18: (a) Spectre d'extinction pour  $d = 400\text{nm}$  et  $R = 50\text{nm}$ . (b) Illustration de l'annulation de la partie réelle du dénominateur de l'équation (2.43).

La figure 3.19 présente la variation de la section efficace d'extinction avec la distance entre particules. Cette figure montre que la résonance de plasmon de surface se déplace vers le bleu pour une polarisation perpendiculaire. Ce comportement optique peut être compris en termes de réponse collective des particules couplées : sous la polarisation perpendiculaire, le mode transversal est excité et les champs dipolaires induits sont hors de phase, menant aux décalages vers le bleus [35,24]. La résonance de plasmon ne change pas sa position pour une grande distance entre particules.

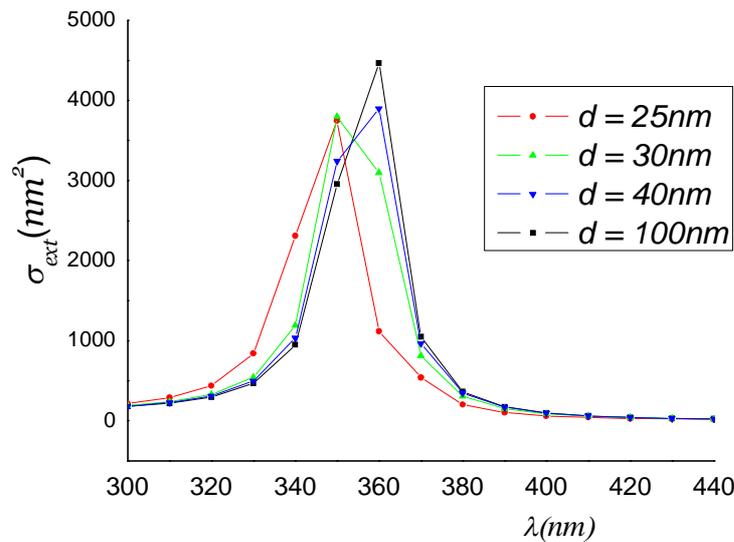


Figure.3.19: Variation du spectre d'extinction avec la distance entre particules.

La figure 3.20 montre que si on change un dimère de nanosphères par agrégat de  $N > 2$ , la résonance transversale de plasmon ne montre aucun décalage appréciable.

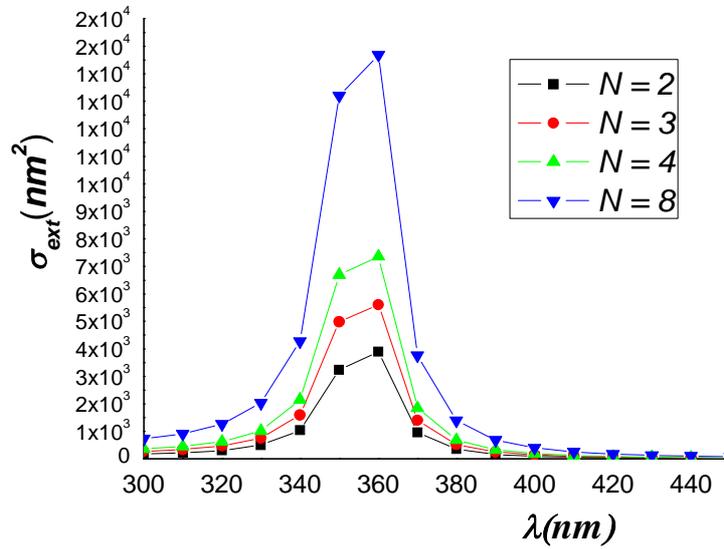


Figure 3.20: Spectre d'extinction en fonction du nombre de particules.

# *Conclusion*

## Conclusion

Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques ont été étudiées. Cette étude qui constitue l'essentiel de notre travail s'est appuyée sur l'utilisation de la théorie de Mie et l'approximation dipolaire.

Notre travail apporte une contribution à l'étude de l'effet de la taille, la forme, l'environnement des nanoparticules, la distance entre particules et la température sur la résonance des plasmons de surface.

La réduction de la taille d'un objet métallique à l'échelle nanométrique conduit à de fortes modifications de sa réponse dans le domaine optique, comparées à celle d'un métal massif. Le confinement diélectrique, c'est-à-dire l'exaltation de champ électromagnétique à l'intérieur de la particule, est à l'origine des principaux effets de taille.

Pour des particules sphériques de taille quelconque, il peut être traité de façon générale dans le cadre du modèle de Mie, qui se réduit à l'approximation quasi statique pour les faibles tailles, typiquement  $D \leq \lambda/10$ . Dans ce régime, le confinement diélectrique se traduit par une forte exaltation de l'absorption optique autour d'une certaine longueur d'onde: c'est la résonance plasmon de surface. Sa position spectrale est déterminée par la nature du métal et de la matrice environnante, via leur constante diélectrique. Pour les plus grandes tailles, cette résonance dipolaire se déplace et s'élargit avec l'apparition de résonances multipolaires.

Le confinement quantique des électrons se manifeste par une modification de la constante diélectrique du métal confiné pour les faibles tailles, typiquement  $D \leq 20\text{nm}$ . Il conduit à un élargissement de la résonance plasmon de surface suivant une loi en  $A/R$ .

Les modifications des propriétés optiques dues au confinement diélectrique au niveau d'une nanoparticule sont également observées sur un ensemble de nanoparticules, pourvu que leur densité ne dépasse pas quelques pour cent. Pour de plus fortes densités, typiquement lorsque la distance inter-particules est plus faible, le couplage dipolaire peut notablement modifier la réponse optique.

On a vu encore que la résonance plasmons de surface se déplace vers le rouge avec un élargissement du spectre quand la température augmente.

L'ensemble de ces effets offre de nombreuses possibilités pour la manipulation et le contrôle des propriétés optiques des nanomatériaux métalliques. Dans ce contexte, la synthèse de nouveaux types de nano-objets, notamment hybrides ou organisés, et la compréhension de l'origine physique de leurs nouvelles propriétés constituent un axe important de la recherche actuelle en nanosciences.

Nous avons présenté également au deuxième chapitre les méthodes de détection et comment les molécules biologiques et chimiques affectent la réponse optique que l'on pourra exploiter dans nos travaux futurs.

*Annexe*

## Le métal parfait : Modèle de Drude

Dès 1900, les scientifiques connaissaient déjà le rôle que jouaient les électrons libres dans les métaux, en particulier sur les propriétés électriques et ceci seulement 3 ans après leur découverte par J. J. Thomson (1897). Le concept développé dès lors était fondé sur la notion d'électrons libres sans interactions entre eux, s'animant dans un puits de potentiel constant, et soumis à la notion de temps de relaxation. Ce modèle, connu sous le nom de « modèle de Drude » a bien sur été affiné, corrigé et approfondi au cours des années. En particulier la statistique utilisée de type Maxwell-Boltzmann pour les calculs de la conductivité thermique et de la chaleur spécifique des métaux, statistique issue de la théorie cinétique des gaz, s'est avérée inadaptée aux cas des électrons, et modifiée 30 ans plus tard par la statistique dite de Fermi-Dirac. Néanmoins le modèle de Drude demeurera à la base de nombreuses théories ultérieures de l'état métallique et malgré ses limitations (quid du champ magnétique par exemple), il reste aujourd'hui un modèle simple et illustrative pour l'étude et la prévision des propriétés optiques des métaux.

Ce modèle, idéal donc, considère le métal comme constitué d'un gaz d'électrons libres de densité  $N$  dans un réseau d'ions fixes pour assurer la neutralité du système [20]. Suite à une perturbation électromagnétique,  $\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t} \vec{U}$  de pulsation  $\omega$ , les électrons vont s'écarter de leur position d'équilibre sous l'effet de la force électrostatique  $\vec{F} = -e\vec{E}$  ( $-e$  représente la charge de l'électron). Si à cette force, on oppose un terme de frottement lié au libre parcours moyen des électrons dans le réseau d'ions, terme qui s'écrit alors  $\vec{F} = -(m^* / \tau) \vec{V}$  avec  $\tau$  le temps de relaxation,  $m^*$  la masse effective de l'électron et  $\vec{V}$  la vitesse de l'électron selon la direction  $\vec{U}$ ; la position  $U(\omega)$  des électrons peut alors être décrite par une équation différentielle du second ordre dont la solution est donnée par les équations 1 et 2 :

$$U(\omega) = R_0 [\vec{U}(\omega) \cdot e^{-i\omega t}] \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{U}(\omega) = \frac{e}{m} \times \frac{1}{(\omega^2 + i\omega / \tau)} \times E_0 \quad (\text{A.2})$$

(Ici, un calcul simple montre qu'il est tout à fait justifié de négliger la force de Laplace  $\vec{F}_{LAP} = -e \cdot (\vec{V} \wedge \vec{B})$  devant la force électrostatique)

Le courant de conduction  $\vec{J}$  de surface correspondant peut s'exprimer selon l'équation 3 :

$$\vec{j} = -N \cdot e \cdot \vec{V} = \frac{Ne^2}{m} \frac{\vec{U}}{(\tau^{-1} + i\omega)} \quad (\text{A.3})$$

### I. Fonction diélectrique du métal parfait

Les oscillations électroniques imposées par le modèle de Drude doivent satisfaire les équations locales de l'électromagnétisme, caractérisées par les 4 équations de Maxwell (équation.4 en MKSA) :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{\text{rot}} \vec{H} &= \vec{j} + \partial \vec{D} / \partial t \\ \overrightarrow{\text{rot}} \vec{E} &= -\partial \vec{B} / \partial t \\ \text{div} \vec{D} &= \rho \\ \text{div} \vec{B} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Où  $\vec{E}$  représente le vecteur champ électrique (V/m),  $\vec{B}$  l'induction magnétique (Tesla),  $\vec{D}$  le

Vecteur déplacement électrique (C/m<sup>2</sup>) et  $\vec{H}$  le champ magnétique (A/m<sup>2</sup>). Rappelons que les deux dernières grandeurs sont introduites pour tenir compte des effets du champ sur la matière. Pour obtenir une détermination unique des champs vecteurs, nous devons alors introduire les équations suivantes dites « constitutives » (équation .5) :

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \varepsilon \cdot \vec{E} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{B} &= \mu \cdot \vec{H} = \mu_0 \cdot \vec{H} + \vec{M} \\ \vec{J} &= \sigma \cdot \vec{E} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Avec  $\varepsilon$  la permittivité absolue (F/m),  $\mu$  la perméabilité (H/m),  $\sigma$  la conductivité électrique (S/m),  $\vec{M}$  la polarisation magnétique,  $\vec{P}$  la polarisation électrique,  $\varepsilon_0$  et  $\mu_0$  la permittivité et la

Perméabilité du vide respectivement.

En combinant ces différentes expressions, il vient l'équation d'onde suivante, déterminée

Pour un milieu non chargé ( $\rho = 0$ ) (équation.6) :

$$\Delta \vec{E} = \mu \varepsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{A.6})$$

Dans un milieu non magnétique  $\mu = \mu_0$ , constitué du gaz d'électrons libres du modèle de

Drude, l'expression se simplifie pour prendre la forme de l'équation.7 :

$$\Delta \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = i\omega(i\omega\mu_0\varepsilon_0 \vec{E} + \mu_0 \vec{J}) \quad (\text{A.7})$$

Qui peut encore s'écrire  $\mu_0 \varepsilon_0 c^2 = 1$  :

$$\Delta \vec{E} = -\frac{\omega^2}{c^2} \left[ 1 + i \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{\tau}{\omega} \left( \frac{1}{1-i\omega\tau} \right) \right] \cdot \vec{E} \quad (\text{A.8})$$

Où l'on reconnaît l'équation de propagation classique de la lumière dans un milieu de constant diélectrique complexe  $\vec{\varepsilon}(w)$ .

$$\Delta \vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{\varepsilon}(w) \cdot \vec{E} \quad (\text{A.9})$$

Avec

$$\vec{\varepsilon}(w) = 1 + i \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{\tau}{\omega} \left( \frac{1}{1-i\omega\tau} \right) \quad (\text{A.10})$$

On parlera alors de fonction diélectrique plutôt que de constante que l'on réservera aux diélectriques. Cette fonction  $\vec{\varepsilon}(w) = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$  peut encore s'écrire en posant

$w_p^2 = \frac{Ne^2}{m \cdot \varepsilon_0}$  (Où  $\nu_p = w_p / 2\pi$  est la fréquence de plasmon) et  $w_r^2 = 1/\tau^2$ , comme

$$\vec{\varepsilon}(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w(w + iw_r)} = \left[ 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + w_r^2} \right] + i \left[ \frac{w_p^2 w_r}{w(w^2 + w_r^2)} \right] \quad (\text{A.11})$$

Rappelons que la partie réelle de la fonction diélectrique traduit le caractère inductif du milieu, et qu'elle peut être positive ou négative pour un métal, selon la pulsation. La partie imaginaire, quand à elle, traduit le caractère dissipatif du milieu (effet Joule) et elle est toujours positive.

## II. Dispersion spectrale et fréquence de plasmons

Le couplage entre l'onde électromagnétique incidente et les oscillations collectives des électrons sera appelé un plasmon-polariton. Ces oscillations doivent satisfaire l'équation locale de Maxwell Ampère (équation 12) :

$$\vec{\text{rot}}\vec{H} = \vec{j} + \partial\vec{D}/\partial t = iw \times \tilde{\varepsilon}(w)\vec{E} \quad (\text{A.12})$$

Comme il n'y a pas d'excitations magnétiques dans notre problème, on en déduit que les fréquences propres d'oscillation correspondent au(x) zéro(s) de la fonction diélectrique  $\tilde{\varepsilon}(w) = 0$ .

S'il s'agit d'électrons libres ayant des temps de relaxation très grand ( $\tau \rightarrow \infty$  ;  $w_r \approx 0$ ), il vient

L'équation 13 connue dans les métaux :

$$\varepsilon(w) = 1 - \frac{w_p^2}{w^2} \quad (\text{A.13})$$

Avec  $w = w_p$  la pulsation de résonance. Ainsi, la pulsation spécifique pour laquelle la partie réelle de la fonction diélectrique s'annule et pour laquelle le gaz d'électrons subit une oscillation quantifiée sera appelée pulsation plasmon.

Si les électrons libres ne sont pas dans le vide mais que l'ensemble des charges positives possède une constante diélectrique que l'on notera  $\varepsilon^\infty$ , constante pour des fréquences nettement supérieures à  $w_p$ , on pourra alors écrire l'équation 14 :

$$\vec{\varepsilon}(w) = \varepsilon^\infty - \frac{w_p^2}{w^2} = \varepsilon^\infty \left[ 1 - \frac{\tilde{w}_p^2}{w^2} \right] \quad (\text{A.14})$$

Où l'on définit alors la pulsation plasmon comme  $\tilde{w}_p = \frac{Ne^2}{m \cdot \varepsilon_0 \varepsilon^\infty}$ .

Indice de réfraction (complexe)  $n(w) = \sqrt{\varepsilon(w)}$  possède deux domaines distincts de variation :

$$w \leq w_p : \varepsilon(w) \leq 0 \quad n(w) = i\sqrt{\frac{w_p^2}{w^2} - 1} \Rightarrow \text{Réflexion totale}$$

$$w \succ w_p : \varepsilon(w) \succ 0 \quad n(w) = \sqrt{1 - \frac{w_p^2}{w^2}} \Rightarrow \text{Transmission} \quad (\text{A.15})$$

Le tableau suivant rassemble quelques valeurs de pulsations plasmon et de facteur d'amortissement de différents métaux.

**Tableau 1** : Pulsation plasmon et facteurs d'amortissement de différents métaux.

<i>Métal</i>	$\omega_p (\times 10^{15} \text{ rad.s}^{-1})$	$\omega_\tau (\times 10^{13} \text{ rad.s}^{-1})$
Al	13.50	7.62
Ag	13.69	2.73
Au	13.71	4.05

## Modèle de Mie

### 1. Extinction, diffusion et absorption

Plusieurs quantités sont nécessaires pour décrire l'interaction d'une particule de taille et de forme quelconques avec une onde incidente. Pour des champs incident ayant une dépendance temporelle harmonique, les champs  $E(r)$ ,  $H(r)$  solutions des équations de Maxwell correspondent à la superposition des champs incident  $E_0(r)$ ,  $H_0(r)$  et diffusés par la particule  $E_s(r)$ ,  $H_s(r)$  :

$$E(r) = E_0(r) + E_s(r) ; \quad H(r) = H_0(r) + H_s(r) \quad (\text{B.1})$$

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

$$w_a = -\int_v \nabla \cdot S(r) dr \quad (\text{B.2})$$

Où  $S(r)$  est la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting :

$$S(r) = \frac{1}{2} \Re \{ E(r) \times H^*(r) \} \quad (\text{B.3})$$

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

$$w_a = -R^2 \int_S S(r) \cdot n d\Omega_n \quad (\text{B.4})$$

$$w_a = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S \{ E(r) \times H^*(r) \} \cdot n d\Omega_n \quad (\text{B.5})$$

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

$$S(r) = S_0(r) + S_s(r) + S_{ext}(r) \quad (\text{B.6})$$

Où

$$S_0(r) = \frac{1}{2} \Re \{ E_0(r) \times H_0^*(r) \} \quad (\text{B.7})$$

$$S_s(r) = \frac{1}{2} \Re \{ E_s(r) \times H_s^*(r) \} \quad (\text{B.8})$$

$$S_{ext}(r) = \frac{1}{2} \Re \{ E_0(r) \times H_s^*(r) + E_s(r) \times H_0^*(r) \} \quad (\text{B.9})$$

$S_0(r)$  est le vecteur de Poynting associée à l'onde incidente.  $S_s(r)$  est le vecteur de Poynting des champs diffusés par la particule et le vecteur de Poynting  $S_{ext}(r)$  est dû à l'interaction entre les champs incidents et diffusés [12]. La conservation de l'énergie (6) permet d'écrire  $w_a$  sous la forme d'une somme :

$$w_a = w_0 - w_s + w_{ext} \quad (\text{B.10})$$

Avec

$$w_0 = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S S_0(r) \cdot nd\Omega_n \quad (\text{B.11})$$

$$w_s = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S S_s(r) \cdot nd\Omega_n \quad (\text{B.12})$$

$$w_{ext} = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S S_{ext}(r) \cdot nd\Omega_n \quad (\text{B.13})$$

Si le milieu entourant la particule n'est pas absorbant,  $S_0(r)$  est indépendant de la position ( $S_0(r) = S$ ) et l'intégrale (11) s'annule ( $w_0 = 0$ ).  $w_{ext}$  correspond alors à la somme de l'énergie absorbée  $w_a$  et de l'énergie diffusée  $w_s$  par unité de temps. L'extinction correspond donc à l'effet combiné de la diffusion et de l'absorption :

$$w_{ext} = w_s + w_a \quad (\text{B.14})$$

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

$$w_{ext} = w_s. \quad (\text{B.15})$$

Les sections efficaces de diffusion  $C_s$ , d'absorption  $C_a$  et d'extinction  $C_{ext}$  sont définies comme étant respectivement les énergies absorbée  $w_a$ , diffusée  $w_s$  et d'extinction  $w_{ext}$  par unité de temps rapportées à l'intensité de l'onde incidente  $I_0$ . Les sections efficaces ont donc pour dimension celle d'une aire et ont pour expression :

$$C_a = \frac{w_a}{I_0}, \quad C_s = \frac{w_s}{I_0}, \quad C_{ext} = \frac{w_{ext}}{I_0} \quad (\text{B.16})$$

## 2. Développement multipolaire

Nous allons considérer une particule de forme arbitraire placée dans un milieu non absorbant et illuminée par une onde plane. La particule crée une densité de courant induit  $j_{ind}(r)$  En réponse aux champs incidents  $E_0(r)$  et  $H_0(r)$ . L'expression (4) exprimant l'énergie traversant la sphère de surface S par unité de temps peut se reformuler à partir du théorème de Poynting sous la forme suivante [12]:

$$w_a = -\frac{R^2}{2} \Re \int_v j_{ind}^*(r) \cdot E_0(r) dr^3 \quad (B.17)$$

Où  $v$  est le volume délimité par S. L'intégrale  $\int_v j(r)^* \cdot E_0(r) dr^3$  peut s'écrire sous forme d'un développement multipolaire :

$$\int_v j_{ind}^*(r) \cdot E_0(r) dr^3 = \sum_{q=1}^3 \int_v j_q(r) \cdot \left[ E_q(r) + \sum_{l=1}^3 r_l \frac{\partial E_l}{\partial r_l}(r) + \dots \right] dr^3 \quad (B.18)$$

Si la particule est petite devant la longueur d'onde, le champ électrique est uniforme dans particule. L'approximation consistant à ne garder que les premiers termes se justifie alors . Dans toute notre étude, nous n'allons nous intéresser qu'aux termes relatifs aux dipôles électrique et magnétiseur. Les termes liés au quadripôle électrique seront ici négliger :

$$\int_v j_{ind}^*(r) \cdot E_0(r) dr^3 = -i\omega(p \cdot E_0(r) + m \cdot B_0(r)) \quad (B.19)$$

Les moments dipolaires électrique  $p$  et magnétique  $m$  sont reliés à la densité de courant  $j_{ind}(r)$  par :

$$p = -\frac{1}{i\omega} \int dr j_{ind}(r) \quad (B.20)$$

$$m = \frac{1}{2c} \int dr [r \times j_{ind}(r)] \quad (B.21)$$

Les intégrales se limitent au volume de l'objet puisque  $j_{ind}(r) = 0$  en dehors de la particule. L'interaction entre une onde incidente et une petite particule peut donc être décrite, en première approximation, par l'interaction des champs incidents avec les dipôles établis par la particule en réponse à l'excitation. Classiquement, l'expression des moments dipolaires est trouvée en résolvant les équations de Maxwell avec les conditions de raccord entre les champs à la surface de l'objet, comme nous allons le voir au travers de l'exemple d'une particule sphérique.

### 3. Modes propres retardés d'une sphère diélectrique

Etudions dans un premier temps, les modes propres d'une sphère diélectrique,  $(\varepsilon_2(\omega), \mu_2)$ . La sphère est placée à l'origine d'un système de coordonnées sphériques (Fig.B.1).

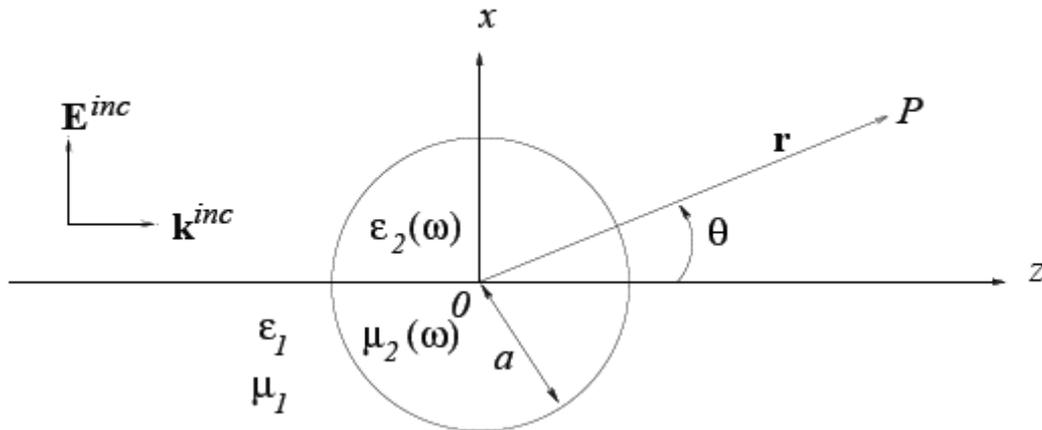


Fig.B.1 Diffusion d'une onde incidente  $\vec{E}_{int}$  par une sphère de rayon  $a$ , de constante diélectrique  $\varepsilon_2$  et d'une perméabilité magnétique  $\mu_2$ . Le milieu extérieur est caractérisé par  $\varepsilon_1$  et  $\mu_1$ .

$\varepsilon(r, \omega)$  Représente la constante diélectrique du système considéré : si  $|r| < a$   $\varepsilon(r, \omega) = \varepsilon_2(\omega)$ , Sinon  $\varepsilon(r, \omega) = \varepsilon_1(\omega)$  (Fig.B.1).

La solution de l'équation d'onde scalaire (1.2) exprimée en coordonnées sphériques  $(r; \theta, \varphi)$  :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi_l(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial^2 \psi_l(r)}{\partial \theta^2} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \left( \frac{\partial^2 \psi_l(r)}{\partial \varphi^2} \right) + \kappa^2(r) = 0$$

(B.22)

Est bien connue :

$$\psi_l(r) = \psi_{\sigma m}(r) = p_n^m (\cos \theta) z_n(kr) \{ \cos(m\varphi) \delta_{\sigma,e} + \sin(m\varphi) \delta_{\sigma,o} \} \quad (B.23)$$

L'indices  $\sigma$  renseigne respectivement sur la parité paire  $e$  et impaire  $o$  de la solution en fonction de  $\varphi$ . Les conditions aux limites obligent les champs à être non divergents à

l'origine et à l'infini ce qui impose que les  $z_n(kr)$  soient les fonctions de Bessel sphérique ( $j_n(kr)$ ) si  $r < a$  et des fonctions de Hankel ( $h_n(kr)$ ) si  $r > a$ . Les fonctions  $p_n^m(x)$  sont les polynômes de Legendre associés. Les nombres quantiques principal ( $n$ ) et azimuthal ( $m$ ) prennent les valeurs suivantes :

$$n = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (\text{B.24})$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n \quad (\text{B.25})$$

Les vecteurs propres  $M_{\sigma mm}$  et  $N_{\sigma mm}$  sont habituellement générés à partir d'un vecteur constant  $c$ . Dans le cas des coordonnées sphériques, ce vecteur arbitraire engendre des vecteurs  $M_{\sigma mm}$  et  $N_{\sigma mm}$  qui ne sont plus orthogonaux ni purement tangents sur toute une surface sphérique. Toutefois, si  $c$  est remplacé par le vecteur position  $r$ , les vecteurs alors générés retrouvent les propriétés souhaitées.

$$M_{\sigma NM}(r) = \nabla \times (r \psi_{\sigma mm}(r)) \quad (\text{B.26})$$

$$N_{\sigma NM}(r) = \frac{1}{k} \nabla \times M_{\sigma mm}(r) \quad (\text{B.27})$$

Alors générés retrouvent les propriétés souhaitées.

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

$$E(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \sum_{\sigma=e}^o \left\{ a_{\sigma mm} N_{\sigma mm}(r) + b_{\sigma mm} M_{\sigma mm}(r) \right\} \quad (\text{B.28})$$

$$H(r) = \frac{-ik}{\omega \mu_0 \mu} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \sum_{\sigma=e}^o \left\{ a_{\sigma mm} M_{\sigma mm}(r) + b_{\sigma mm} N_{\sigma mm}(r) \right\} \quad (\text{B.29})$$

Où  $a_{\sigma mm}$  et  $b_{\sigma mm}$  sont des coefficients à déterminer

Afin de trouver les modes de la sphère, il faut appliquer les conditions de raccord des champs à l'interface de la sphère avec le milieu extérieur ( $r = a$ ). Par un calcul complet qui ne présente pas de difficulté, on montre que pour chaque fréquence correspondante à un mode, le dénominateur d'un des coefficients  $a_{\sigma mm}$  ou  $b_{\sigma mm}$  devient nul et la fonction propre  $M_{\sigma NM}$  ou  $N_{\sigma NM}$  correspondante domine. Pour les modes  $a_{\sigma mm} \neq 0$  et  $b_{\sigma mm} = 0$ , les fréquences sont solutions de l'équation suivante :

$$\frac{[k_1 a h_n(k_1 r)]'}{h_n(k_1 r)} = \frac{\mu_2 [k_2 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_1 j_n(k_2 a)} \quad (\text{B.30})$$

Où les dérivées se calculent par rapport à la variable  $k_1 a$ . De même, les fréquences des modes  $a_{omm} = 0$  et  $b_{omm} \neq 0$  satisfont :

$$\frac{[k_1 a h_n(k_1 r)]'}{h_n(k_1 r)} = \frac{\mu_1 [k_2 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_2 j_n(k_2 a)} \quad (\text{B.31})$$

Les fréquences pour lesquelles les équations (30) et (31) sont exactement satisfaites, sont les fréquences propres de la sphère. La géométrie sphérique impose une Dégénérescence en  $2n + 1$ .

#### 4. la réponse optique d'une sphère

L'étude de la diffusion de la lumière par une sphère d'indice de réfraction différent de celui du vide, a débute vers le XIX ème siècle par M. Faraday. Ce n'est cependant qu'au début du XX ème siècle que le problème fut résolu. Les articles célèbres de Mie et Debye datant respectivement de 1908 et 1909, restent des références sur ce sujet. Il n'est pas clair d'identifier qui des deux a construit le premier la solution du problème de la sphère, mais tous les livres et articles écrits par la suite, y ont associé le nom de Mie, dont l'article fut le premier sous presse. Le problème de Mie est la réponse d'une sphère isolée et homogène placée dans un milieu infini et également homogène ( $\epsilon_1, \mu_1$ ), à une onde plane incidente. Les résultats de cette théorie sont d'une grande importance dans de nombreux domaines de la physique (astrophysique, optique de champ proche, météorologie, etc...), mais les difficultés de l'évaluation numérique ont longtemps entravé l'exploitation des résultats analytiques. Le problème de la diffusion de Mie diffère de celui des modes propres par la présence d'une onde incidente de fréquence  $w/c$  et d'amplitude  $E_0$ .

Afin d'exprimer l'onde incidente et les conditions de raccord dans le même système de coordonnées, il est nécessaire de connaître le développement d'une onde plane sous la forme des vecteurs propres que nous venons de trouver. Si l'onde incidente est polarisée dans la direction  $x$  et se déplaçant dans la direction  $z$ , la symétrie simplifie la dernière équation. Il ne reste que la contribution  $m = 1$ , ce qui donne un développement contenant des fonctions de Bessel sphérique de 1<sup>ère</sup> espèce pour la partie radiale et des fonctions de Legendre de 1<sup>ère</sup> espèce pour la partie angulaire ( $\theta$ ) :

$$E_0(r) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (i a_n M_{o1n}^{(1)}(r) - i N_{e1n}^{(1)}(r)) \quad (\text{B.32})$$

De même pour le champ magnétique incident :

$$H_0(r) = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (M_{e1n}^{(1)} + i N_{o1n}^{(1)}) \quad (\text{B.33})$$

Remarquons ici que la présence du champ incident polarisé suivant l'axe  $ox$  brise la symétrie sphérique et modifie les conditions de raccord par rapport à la situation sans champ incident. On peut alors anticiper le fait que seul les modes propres  $m = 1$  pourront être excités.

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

$$E(r) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ic_n M_{o1n}^{(1)}(r) - id_n N_{e1n}^{(1)}(r)) \quad (\text{B.34})$$

$$H(r) = \frac{-k_2}{\omega\mu_2} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (d_n M_{e1n}^{(1)} + i c_n N_{o1n}^{(1)}) \quad (\text{B.35})$$

Pour les champs diffusés par la sphère, nous trouvons :

$$E_s(r) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ia_n M_{o1n}^{(3)}(r) - b_n N_{e1n}^{(3)}(r)) \quad (\text{B.36})$$

$$H_s(r) = \frac{-k_1}{\omega\mu_1} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} (ib_n M_{e1n}^{(3)} + a_n N_{o1n}^{(3)}) \quad (\text{B.37})$$

La présence de l'indice (3) indique un développement des fonctions  $M_{o1n}^{(3)}(r)$  et  $N_{e1n}^{(3)}(r)$  contenant des fonctions de Hankel. Les coefficients  $c_n$ ,  $b_n$ ,  $a_n$  et  $d_n$  ne dépendent que de  $k_1 a$  et de  $k_2 a$  :

$$a_n = \frac{\mu_2 j_n(k_2 a) [k_1 a j_n(k_1 a)]' - \mu_1 j_n(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_2 j_n(k_2 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'} \quad (\text{B.38})$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(k_1 a) [k_1 a j_n(k_1 a)]' - \mu_2 j_n(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_1 j_n(k_2 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_2 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'} \quad (\text{B.39})$$

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n(k_1 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_2 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_1 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_1 j_n(k_2 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_2 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'} \quad (\text{B.40})$$

$$d_n = \frac{\mu_2 j_n(k_1 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_1 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_2 j_n(k_2 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'} \quad (\text{B.41})$$

A noter que le coefficient  $c_n$  ( $d_n$ ) possède le même dénominateur que  $b_n$  ( $a_n$ ) dont les zéros correspondent aux fréquences des modes propres données par l'équation (30) (Eq.(31)). La fréquence d'un mode propre est complexe, toutefois, si la partie imaginaire est petite et si la fréquence de l'onde incidente s'approche de celle de la partie réelle d'un mode propre, il apparaît un phénomène de résonance, appelée résonance de *Mie*.

Dans le cas de la sphère, les expressions de  $E_s(r)$  et  $H_s(r)$  conduisent aux expressions des sections efficaces de diffusion  $C_{sca}$  et d'extinction  $C_{ext}$  suivantes :

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k_m^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re\{a_n + b_n\} \quad (\text{B.42})$$

$$\Im \varepsilon_2 = 0 \quad C_{ext} = C_{sca} \quad (\text{B.43})$$

L'obtention de la solution analytique, résumée ici, est relativement facile pour le lecteur familiarisé avec les fonctions spéciales. Le problème de Mie est donc surtout un problème numérique puisqu'il nécessite de calculer les fonctions de Bessel ainsi que d'évaluer les séries contenues dans les différents coefficients. Ce problème numérique a fait l'objet de nombreux développements qui se sont amplifiés à partir des années 1970, date où la puissance de calcul des ordinateurs devenait suffisante pour aborder les différents régimes d'ordres de grandeurs.

**Tableau 1. Vue d'ensemble des biocapteurs RPS pour la qualité des produits alimentaires et l'analyse de sûreté [17].**

analyte	sensor system	detection matrix	limit of detection	detection format
<i>Escherichia coli</i> O157:H7	Multiskop	buffer	10 <sup>4</sup> cells/mL	direct
	Multiskop	buffer	10 <sup>3</sup> cells/mL	direct
	custom-built	detergent-lysed bacteria	10 <sup>4</sup> cfu/mL	sandwich
		heat-killed bacteria	10 <sup>5</sup> cfu/mL	
	Spreeta	untreated bacteria	10 <sup>6</sup> cfu/mL	
		BPV solution	8.7 × 10 <sup>6</sup> cfu/mL	direct
	Spreeta	aqueous solution	10 <sup>6</sup> cells/mL	direct
	SR 7000	PBST solution	10 <sup>3</sup> cfu/mL	sandwich
	custom-built	heat-killed bacteria in buffer	1.4 × 10 <sup>4</sup> cfu/mL	sandwich
		apple juice, pH 7.4	10 <sup>5</sup> cfu/mL	
Biacore 2000	pasteurized milk	25 cfu/mL	direct	
Spreeta	milk; apple juice; ground beef	10 <sup>2</sup> –10 <sup>3</sup> cfu/mL	direct	
<i>Salmonella</i> spp.				
<i>S. enteritidis</i>	custom-built	heat-killed bacteria in buffer	10 <sup>6</sup> cfu/mL	direct
<i>S. group A, B, D, E</i>	Biacore 3000	HBS-EP solution	1.7 × 10 <sup>5</sup> cfu/mL	sandwich
<i>S. typhimurium</i>	Multiskop	buffer	10 <sup>2</sup> cfu/mL	direct
<i>S. paratyphi</i>	Multiskop	buffer	10 <sup>2</sup> cfu/mL	direct
	Plasmonic	milk	10 <sup>5</sup> cells/mL	sandwich
<i>S. choleraesuis</i>	custom-built	buffer	4.4 × 10 <sup>4</sup> cfu/mL	sandwich
		apple juice, pH 7.4	10 <sup>4</sup> cfu/mL	
<i>S. enterica</i>	Biacore 2000	pasteurized milk	23 cfu/mL	direct
<i>Lysteria monocytogenes</i>				
	custom-built	heat-killed bacteria in buffer	10 <sup>7</sup> cfu/mL	direct
	Biacore 3000	PBS solution	10 <sup>5</sup> cells/mL	competitive
	custom-built	apple juice, pH 7.4; buffer	3 × 10 <sup>3</sup> cfu/mL	sandwich
<i>Campylobacter jejuni</i>				
	custom-built	heat-killed bacteria in buffer	1 × 10 <sup>5</sup> cfu/mL	sandwich
		apple juice, pH 7.4	5 × 10 <sup>4</sup> cfu/mL	
<i>Staphylococcus aureus</i>				
	SR 7000	PBST solution	10 <sup>5</sup> cfu/mL	sandwich
			10 <sup>7</sup> cfu/mL	direct
	Spreeta	buffer	10 <sup>4</sup> cfu/mL	direct
mixture of <i>E. coli</i> , <i>C. jejuni</i> , <i>S. typhimurium</i> , and <i>L. monocytogenes</i>	custom-built	heat-killed bacteria in buffer; apple juice	10 <sup>4</sup> –5 × 10 <sup>4</sup> cfu/mL	sandwich
<i>Yersinia enterocolitica</i>				
	Multiskop	buffer	10 <sup>2</sup> cfu/mL	direct
<i>Vibrio cholerae</i> O1				
	Multiskop	buffer	4 × 10 <sup>5</sup> cfu/mL	direct
<i>Cryptosporidium parvum</i>				
	Biacore 2000	buffer	10 <sup>6</sup> oocyst/mL	direct
			10 <sup>3</sup> oocyst/mL	
<i>Fusarium culmorum</i>				
	Biacore X	wheat	0.25 ng/μL	direct, PCR amplicon
Staphylococcal enterotoxins				
SEB	Biacore X	milk	1 ng/mL	direct
	fiber optic	buffer	10 ng/mL	direct
	Spreeta	buffer	5.6 ng/mL	direct
		seawater	28 ng/mL	direct
		buffer	0.6 ng/mL	sandwich
		seawater	1.4 ng/mL	sandwich
	custom-built	buffer; milk	5 ng/mL	direct
		buffer; milk	0.5 ng/mL	sandwich
	Biacore 1000	milk	0.3 ng/mL	inhibition
	Biacore 1000	buffer; ham tissue extract	2.5 ng/mL	sandwich
SEA	Biacore 1000	raw eggs	1 ng/mL	competitive
domoic acid				
	Biacore 3000	buffer	5 ng/mL	competitive
	custom-built	buffer	0.1 ng/mL	inhibition
	Biacore Q	shellfish species extract	1–7 μg/g	inhibition
	Spreeta	buffer; clam extracts	3 ng/mL	inhibition
aflatoxin B <sub>1</sub>				
	Biacore 1000	buffer	3 ng/mL	inhibition
	Biacore 3000	buffer	190 pg/mL	inhibition
deoxynivalenol				
	Biacore Q	buffer	2.5 ng/mL	inhibition

Tableau 1 (Suite)

analyte	sensor system	detection matrix	limit of detection	detection format
antibiotics				
benzylpenicillin, ampicillin, amoxicillin	Biacore 3000	raw milk	2 ng/mL	inhibition
Row70cloxacillin			15 ng/mL	
cephalexin			50 ng/mL	
cefoperazon			25 ng/mL	
chloramphenicol, chloramphenicol glucuronide	Biacore Q	honey extract; prawn; dairy products; porcine kidney	0.2 µg/kg	direct
	Biacore Q	poultry	0.005 µg/kg	inhibition
		honey	0.02 µg/kg	
		prawn	0.04 µg/kg	
		milk	0.04 µg/kg	
chloramphenicol	Biacore Q	shrimps	1 ng/mL	inhibition
florephenicol			0.2 ng/mL	
florephenicol amine			250 ng/mL	
thiamphenicol			0.5 ng/mL	
tetracycline	Biacore 3000	buffer	1 ng/mL	
		raw milk	15 ng/mL	indirect
		honey	25 µg/kg	
tylosin	Biacore Q	honey extract	2.5 µg/kg	inhibition
vitamins				
B2 (riboflavin)	Biacore Q	milk-based products	70 ng/mL	inhibition
B5 (pantothenic acid)	Biacore Q	various foods	4.4 ng/mL	inhibition
B8 (biotin), B9 (folic acid)	Biacore Q	milk powder; infant formulas	2 ng/mL	inhibition
B12 (cobalamine)	Biacore Q	milk; infant formulas	0.06 ng/mL	inhibition
hormones				
progesterone	Biacore 2000	buffer	60 pg/mL	inhibition
		milk	0.6 ng/mL	
	Biacore 2000	buffer	8.6 pg/mL	inhibition, amplification
diagnostic antibodies				
<i>Mycoplasma hyopneumoniae</i>	Autolab Esprit SPR	pig serum		direct
classical swine fever virus	Autolab Esprit SPR	pig serum		direct
allergens				
peanut allergens	Spreeta	buffer	700 ng/mL	direct
peanut proteins	Biacore Q	chocolate	1 µg/g	direct sandwich
conalbumin		pasta	0.3 µg/g	
sesame seed protein		bread	12.5 µg/g	
tropomyosin		pasta	10 µg/g	
proteins				
β-casein	Biacore 3000	milk	85 ng/mL	sandwich
α <sub>1</sub> -casein			870 ng/mL	
κ-casein			470 mg/mL	
IgG	Biacore Q	milk	16.8 ng/mL	direct
folate-binding protein			0.7 ng/mL	
lactoferrin			1.1 ng/mL	
lactoperoxidase			75 ng/mL	
chemical contaminants				
4-nonylphenol	Biacore Q	buffer	2 ng/mL	inhibition
		shellfish	10 ng/g	
IGF-1	Biacore	buffer, milk	10 ng/mL	inhibition

**Tableau 2. Vue d'ensemble des biocapteurs RPS pour le diagnostic médical**

analyte	sensor system	detection matrix	limit of detection	detection format
cancer markers				
prostate-specific antigen (PSA)	Ibis II Biacore 2000	3% BSA in PBS buffer	0.15 ng/mL 10 ng/mL 1 ng/mL	sandwich direct sandwich
PSA–ACT complex ( $\alpha_1$ -antichymotrypsin)	Biacore 2000	HBS buffer HBS buffer human serum human serum	20.7 ng/mL 10.2 ng/mL 47.5 ng/mL 18.1 ng/L	direct sandwich direct sandwich
carbohydrate antigen (CA 19-9)	Spreeta	buffer buffer	410.9 U/mL 66.7 U/mL	direct sandwich
vascular endothelial growth factor (VEGF)	custom-built SPRI	buffer	1 pM	sandwich
interleukin-8 (IL-8)	Biacore X	buffer human saliva	2.5 pM (~0.02 ng/mL) 184 pM (~1.5 ng/mL)	sandwich
carcinoembryonic antigen (CEA)	Autolab Springle	buffer	0.5 ng/mL	direct
fibronectin	custom-built	buffer buffer buffer	2.5 $\mu$ g/mL 0.5 $\mu$ g/mL 0.25 $\mu$ g/mL	direct sandwich amplification
antibodies against viral pathogens hepatitis virus specific	Biacore 1000 Spreeta	human serum 5% serum in PBS	9.2 nM 4.4 nM 0.64 nM	direct direct sandwich amplified
anti-hepatitis simplex virus	Biacore X	serum in HBS (1:100)		direct
anti-EBNA	custom-built	1% human serum	0.2 ng/mL	direct
anti-protein S	Biacore X	plasma 1:5		direct
anti-RSV	Biacore 2000	HBS Buffer		direct
anti-adenoviral	Biacore 3000	ascites fluid in Hepes (1:10)		direct
drugs and drug-induced antibodies				
morphine-3- $\beta$ -glucuronide	Biacore 1000	urine in buffer (1:250)	1 ng/mL	inhibition
warfarin	Biacore 3000	plasma (1:100)	4 ng/mL	inhibition
insulin	SPR-670	buffer serum	1 ng/mL 6 ng/mL	inhibition inhibition
anti-GM-CSF	Biacore 2000	serum (1:5)		direct
anti-insulin	Biacore 2000	buffer serum	0.6 $\mu$ g/mL 2.91 $\mu$ g/mL	direct direct
hormones				
hCG	custom-built Spreeta	buffer urine	0.5 ng/mL 46 mIU/mL	direct sandwich
17 $\beta$ -estradiol	Biacore X	HBS-EP buffer	0.47 nM (~0.14 ng/mL)	inhibition
$\alpha$ -fetoprotein	custom-built	plasma	ng/mL	sandwich
allergy markers				
IgE	SPR 20	buffer	10 ppb	direct
histamine	SPR 20	buffer	3 ppb	inhibition
heart attack markers				
troponin (cTn I)	custom fiber-optic	serum serum buffer	2.5 ng/mL 0.25 ng/mL 3 ng/mL	direct sandwich direct
other molecular biomarkers				
Glc-6-P isomerase	Biacore 2000	synovial fluids in Hepes (1:100)		direct
anti-GAD	Biacore 2000	HBS-EP buffer	< $\mu$ M	direct
c-reactive protein	Plasmonic	buffer	1 $\mu$ g/mL	sandwich
cystatin C	custom-built SPRI	buffer	1 nM	direct
HBsAg	Biacore 3000	buffer	1 $\mu$ g/mL	direct

**Tableau 3. Vue d'ensemble des biocapteurs RPS pour le contrôle de l'environnement**

analyte	sensor system	detection matrix	limit of detection	detection format
pesticides				
atrazine	Sensia	water	20 pg/mL 1 pg/mL	inhibition
chlorpyrifos	custom-built	water	50 pg/mL	inhibition
carbaryl	custom-built	water	1 ng/mL	inhibition
DDT	Sensia	water	15 pg/mL	inhibition
DDT		water	18 pg/mL	inhibition
carbaryl			50 pg/mL	
chloropyrifos			52 pg/mL	
2,4-dichlorophenoxyacetic acid	SPR-20	buffer	0.5 ng/mL	inhibition
	custom-built	buffer	10 ppt	inhibition
2,4,6-trinitrotoluene (TNT)				
	Biacore 2000	buffer	10 pg/mL	inhibition
	Biacore 2000	buffer	10 pg/mL	inhibition
aromatic hydrocarbons				
2-hydroxybiphenyl	SPR-20	buffer	0.1 ng/mL	inhibition
benzo[a]pyrene	SPR-20	buffer	0.01 ng/mL	inhibition
	SPR-20	buffer	0.05 ng/mL	inhibition
heavy metals				
Cu <sup>2+</sup> ions	custom-built	buffer	~pM	direct
Cd, Zn, Ni	Biacore X	buffer	~ $\mu$ M	direct
Cu <sup>2+</sup>	custom-built	deionized water	32 pM	direct
Ni <sup>2+</sup>			178 pM	
phenols				
bisphenol A	SPR-20	buffer	10 ng/mL	inhibition
	Spreeta	buffer	1 ng/mL	inhibition
2,4-dichlorophenol	SPR-20	buffer	20 ng/mL	competitive
PCB	Biacore 2000	buffer	2.5 ng/mL	competitive
2,3,7,8-TCDD	Biacore 2000	buffer	0.1 ng/mL	competitive

## ***Bibliographie***

- [1] Sujit Kumar Ghosh and Tarasankar Pal, “ Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to application”, *Chem. Rev.* 2007, 107, 4797-4862.
- [2] Marcel Lahmani, Catherine Bréchnignac, Philippe Houdy, « Nanosciences, Nanotechnologie et Nanophysique », nouvelle édition, Belin, 2006.
- [3] Clément Bonnard, thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [4] Malak kanso, « Modélisation, réalisation et caractérisation d'un capteur plasmonique à fibre optique : Effets de la rugosité, des réactions de surface et de la cinétique dans un système microfluidique », thèse de doctorat, université de Nantes, 2008.
- [5] David Lantiat-Baillargue, « Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques: influence sur les propriétés optiques », thèse de doctorat, université De poitiers, 2006.
- [6] Daniel.L.Feldheim , Colby.A.Foss.Jr, « Metal Nanoparticles », Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [7] D.A. Stuart, A.J. Haes, C.R. Yonzon, E.M. Hicks and R.P. Van Duyne, “Biological applications of localised surface plasmonic phenomena”, *IEE Proc.-Nanobiotechnol.*, Vol. 152, No. 1, February 2005.
- [8] Pierre Billaud, « propriétés optiques de nano particules uniques de métaux nobles », [9] N.K. Grady, N.J. Halas, P. Nordlander, “Influence of dielectric function properties on the optical response of plasmon resonant metallic nanoparticles”, *Chemical Physics Letters* 399 (2004) 167–171.
- [10] Stéphane Berciaud, « Détection photothermique et spectroscopie d'absorption de nano-objets individuels : nanoparticules métalliques, nanocristaux semiconducteurs, et nanotubes de carbone », thèse de doctorat, université bordeaux 1, 2006.
- [11] David Lasne, « Microscopie de nano-objets individuels pour la neurobiologie », thèse de doctorat, université bordeaux 1, 2007.
- [12] Alexandre Mary, « Plasmon de surface de particules métalliques toroïdales », thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2006.

- [13] Salem Marhaba, «Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques », thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [14] R. Graaff, J. G. Aarnoudse, J. R. Zijp, P. M. A. Sloop, F. F. M. de Mul, J. Greve, and M. H. Koelink, “Reduced light-scattering properties for mixtures of spherical particles: a simple approximation derived from Mie calculations” *Radiative Transfer* 106 (2007) 558–589.
- [15] Nathaniel L. Rosi and Chad A. Mirkin, “Nanostructures in Biodiagnostics”, *Chem. Rev.* 2005, 105, 1547-1562.
- [16] Xueji Zhang, Huangxian Ju, Joseph Wang, “Electrochemical Sensors, Biosensors and Their Biomedical Applications ” First edition ,Elsevier Inc,2008.
- [17] Homola. J, "*Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species*", *Chem. Rev.* 2008,108,462-493.
- [18] Sahin Kaya Ozdemir, Gonul Turhan-Sayan, “ Temperature effects on surface plasmon resonance: Design considerations for an optical temperature sensor”, *Journal of Technology*, Vol. 21, No. 3, March 2003.
- [19] Homola, J. "*Surface Plasmon Resonance Based Sensors*"; Springer:Berlin, Germany, 2006.
- [20] Karla Balaa, “Capteur à fibre optique basé sur le principe de Résonance de Plasmons de Surface : optimisation pour la détection d'espèces chimiques”, thèse de doctorat, université de Nantes, 2007.
- [21] Jensen, T. R.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. *J. Phys. Chem B*, 1999, 103, 2394.
- [22] Greg T. Hermanson, “Bioconjugate Techniques”, Second edition, Elsevier, 2008.
- [23] Amanda J. Haes and Richard P. Van Duyne, “Nanoscale optical biosensors based on localized surface plasmon resonance spectroscopy”, *Proc. of SPIE* Vol. 5221,2003.
- [24] Christy L. Haynes, Adam D. McFarland, LinLin Zhao, Richard P. Van Duyne, and George C. Schatz, “ Nanoparticle optics: The importance of radiative dipole coupling in two dimensional nanoparticles arrays“, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 7337-7342.
- [25] Jian Zhang, David Roll, Chris D. Geddes, Joseph R. Lakowicz, J., “Aggregation of Silver Nanoparticle-Dextran Adducts with Concanavalin A and Competitive Complexation with Glucose”, *Phys. Chem. B* 2004, 108, 12210-12214.

- [26] Marcel Lahmani, Claire Dupas, Philippe Houdy, « Nanosciences, Nanomatériaux et Nanochimie », nouvelle édition, Belin, 2006.
- [27] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, “Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 4212-4217.
- [28] U Kreibig, “Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence”, *J. Phys. F: Metal Phys*, Vol. 4, July, 1974.
- [29] U. Kreibig, « Anomalous frequency and temperature dependence of the optical absorption of small gold particles », *journal de physique, Colloque C2, supplément au n° 7, Tome 38, Juillet 1977, page C2-97.*
- [30] C.W. Chen H.-P. Chiang , P.T. Leung, D.P. Tsai, “Temperature dependence of enhanced optical absorption and Raman spectroscopy from metallic nanoparticles”, *Solid State Communications* 148 (2008) 413\_416.
- [31] H.-P. Chiang, P.T. Leung and W.S. Tse, “ Optical properties of composite materials at high temperatures ”, *Solid State Communications*, Vol. 101, No. 1, pp. 45-50, 1997.
- [32] Lei Gao and Zhen-Ya Li, “Temperature dependence of nonlinear optical response in metal/dielectrics composite media”, *Solid State Communications*, Vol. 107, No. 12, pp. 751-755, 1998.
- [33] Kin Hung Fung, C.T. Chan, « A computational study of the optical response of strongly coupled metal nanoparticle chains », *Optics Communications* 281 (2008) 855–864.
- [34] Kai-Erik Peiponen, Martti O. A. Makinen, Jarkko J. Saarinen and Toshimitsu Asakura, “Dispersion Theory of Liquids Containing Optically Linear and Maxwell Garnett Nanoparticles”, *optical review* Vol. 8, No. I (2001) 9-17.
- [35] LinLin Zhao, K. Lance Kelly, and George C. Schatz, “ The extinction spectra of silver nanoparticle arrays: Influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width”, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 7343-7350.
- [36] M. Guillon, « Field enhancement in a chain of optically bound dipoles », *optics express / Vol. 14, No. 7 / 3045-3055/2006.*

- [37] Tolga Atay, Jung-Hoon Song, and Arto V. Nurmikko, “Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs: From Dipole-Dipole Interaction to Conductively Coupled Regime”, *nanoletters* 2004 Vol. 4, No. 9 1627-1631.
- [38] Sung Yong Park and David Stroud, “Surface Plasmon Dispersion Relations in Chains of Metallic Nanoparticles: Exact Quasistatic Calculation”, arXiv:cond-mat/0402175v1 [cond-mat.mtrl-sci] 5 Feb 2004.
- [39] J. J. Xiao, J. P. Huang, and K. W. Yu, “Optical response of strongly coupled metal nanoparticles in dimer arrays”, arXiv: physics/0411070v1 [physics.optics] 7 Nov 2004.
- [40] Vadim A Markel, “ Divergence of dipole sums and the nature of non-Lorentzian exponentially narrow resonances in one-dimensional periodic arrays of nanospheres”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 38 (2005) L115–L121.
- [41] Prashant K. Jain, Susie Eustis, and Mostafa A. El-Sayed, “Plasmon coupling in nanorod assemblies: optical absorption, Discrete dipole approximation simulation, and exciton-coupling model”, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 18243-18253.
- [42] Grégory Barbillon, « Etude théorique et expérimentale de nanocapteurs d'espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques », thèse de doctorat, université de Technologie de Troyes, 2007.
- [43] A. C. Andersen<sup>1</sup>, J. A. Sotelo, V. N. Pustovit, and G. A. Niklasson, “Extinction calculations of multi-sphere polycrystalline graphitic clusters”, *A&A* 386-296,307 (2002).
- [44] Alexander. A.Kakhanovsky, “Light scattering, Review 4”, Springer, 2009.
- [45] Amanda J Haes and Richard P Van Duyne, “preliminary studies and potential applications of localized surface plasmon resonance spectroscopy in medical diagnostics”, *Expert Rev. Mol. Diagn.* 4(4), 527–537 (2004).
- [46] Brent M. Nebeker, Jose L. de la Peña, E. Dan Hirleman, « Comparisons of the discrete-dipole approximation and modified double interaction model methods to predict light scattering from small features on surfaces », *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* 70 (2001) 749–759.
- [47] David D. Smith, “Photonic bandgaps in Mie scattering by concentrically stratified spheres”, Vol. 19, No. 10/October 2002/*J. Opt. Soc. Am. B*.
- [48] F. Borghese P. Denti R. Saija, “Scattering from Model Nonspherical Particles”, Second Edition, Springer, 2007.

- [49] G. Orellana, M. C. Moreno-Bondi, «Frontiers in Chemical Sensors», Springer-Verlag, 2005.
- [50] Guillaume Weick, “Quantum dissipation and decoherence of collective excitations in metallic nanoparticles”, thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2006.
- [51] H.C.Van de Hulst, «Light scattering by small particles », Dover Publication,Inc, 1981.
- [52] Jean\_Philippe Mulet, «Modélisation du rayonnement thermique par une approche électromagnétique : Rôles des ondes de surface dans le transfert d'énergie aux courtes échelles et dans les forces de Casimir », thèse de doctorat, université paris xi, 2003.
- [53] Jorge Pérez-Juste , Isabel Pastoriza-Santos , Luis M. Liz-Marzán , Paul Mulvaney, “Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications”, Coordination Chemistry Reviews 249 (2005) 1870–1901.
- [54] Jörg P. Kottmann and Olivier J. F. Martin, “Retardation-induced plasmon resonances in coupled nanoparticles”, optics letters / Vol. 26, No. 14 / July 15, 2001.
- [55] Kamal Sarabandi, and Paul R. Siqueira, “Numerical Scattering Analysis for Two-Dimensional Dense Random Media:Characterization of Effective Permittivity”, iee transactions on antennas and propagation, vol. 45, no. 5, may 1997.
- [56] Matthew Pelton, Javier Aizpurua , and Garnett Bryant, «Metal-nanoparticle plasmonics », Laser & Photon. Rev., 1–24 (2008).
- [57] M.A. Yurkin, A.G. Hoekstra, «The discrete dipole approximation: An overview and recent developments », Journal of Quantitative Spectroscopy &Radiative Transfer 106 (2007) 558–589.
- [58] Michael I. Mishchenko, JoopW. Hovenier, Larry D. Travis, “Light Scattering by Nonspherical Particles ”, academic press, 2000.
- [59] Michael I. Mishchenko ,Larry D. Travis ,Andrew A. Lacis, “Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles”, Nasa 2002.
- [60] Nikolaos John Florous, Kunimasa Saitoh, Masanori Koshihira, “ Numerical modeling of cryogenic temperature sensor based on plasmonic oscillations in metallic nanoparticles embedded into photonic crystal fibers”, iee photonics technology letters, vol. 19, no .5, march 1,2007.

- [61] Satoshi Kawat (ed.), “Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons”, Springer, 2001.
- [62] S. Foteinopoulou, J. P. Vigneron, and C. Vandembem, “Optical near-field excitations on plasmonic nanoparticle-based structures”, *optics express* / Vol. 15, No. 7 / 4253-4267/2007.
- [63] S.K.Sharma, D.J.Somerford, “Light scattering by optically soft particles”, Springer, 2006.
- [64] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, “Spectral Properties and Relaxation Dynamics of Surface Plasmon Electronic Oscillations in Gold and Silver Nanodots and Nanorods”, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 8410-8426.
- [65] Tatsuro Endo, Shohei Yamamura, Naoki Nagatani, Yasutaka Morita, Yuzuru Takamura, Eiichi Tamiya, “Localized surface plasmon resonance based optical biosensor using surface modified nanoparticle layer for label-free monitoring of antigen–antibody reaction”, *Science and Technology of Advanced Materials* 6 (2005) 491–500.
- [66] Thomas J. Webster, “Safety of Nanoparticles”, Springer, 2009.
- [67] U. Kreibig, “Interface-induced dephasing of Mie plasmon polaritons”, *Appl Phys B* (2008) 93: 79–89.
- [68] William M. Merrill, Rodolfo E. Diaz, Michael M. LoRe, Mark C. Squires, and Nicolaos G. Alexopoulos, “Effective Medium Theories for Artificial Materials Composed of Multiple Sizes of Spherical Inclusions in a Host Continuum”, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, Vol. 47, No. 1, JANUARY 1999.

## Résumé :

Les plasmons de surface sont des modes électromagnétiques liés à une interface métal diélectrique. Ce sont les modes propres des oscillations collectives des électrons libres dans les métaux.

A l'échelle nanométrique, les particules de métaux nobles possèdent des propriétés optiques fascinantes. Elles sont dominées par le phénomène de Résonance de Plasmon de Surface. Ce travail consiste à étudier les paramètres définissant la résonance des plasmons de surface et leur application dans les capteurs. Cette étude passe nécessairement par la modélisation de l'effet de taille, de forme, de l'environnement des nanoparticules, la distance entre particules, et l'effet de la température en utilisant les modèle concernant ces effets tel que le modèle de Mie et de l'approximation quasi statique.

:

ÉÇà0?Èàíá ÑàÜÈäæBí áæ , äíUá áÖæYÈÖÈÑá ÈíÖÖáÑáB ÖÇäá í á ÍÖÇ ÈÇäá0?È

äíUáá í YÈÑíá ÈÇäáÑBäÈíUáá

ÈÇäá0?Èàíá ÑàÜÈäæBí áæ , t Ws | ðc` ÀhY±uZ°«Ya ZÆk ©Ç«Y¼←

\_y¹zÇÆz°c ¶cZ ³ÄY ZçZÀ•c¹ \_|À°«M \_uvp°«Yt Wt«Y •Yu a° „i a°~«Y«.

a Zz ÇZ`d•Z \_yVz«Y kyu zAgZ¹ ² Ä v,«Y Ž •,«Y , ² - a§ zAgZ`kx°]`

¶Yf \ jz«dM ½Z`jz'' § •° < °°«Y« ³ÄY \_v°d°«Y