



Thèse de Doctorat

Angélina D'ORLANDO

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Nantes sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans

École doctorale : ED3MPL

Discipline : *Milieux Denses, matériaux et composants (section 28)* **Unité de recherche :** *Université de Nantes, Institut des Matériaux Jean Rouxel, 2 Rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes cdx3*

Soutenue le 11 Décembre 2015

Nano-structuration de nanoparticules métalliques pour exaltation de champs électromagnétiques locaux en spectroscopie Raman :

Interactions entre champs électromagnétiques localisés sub-longueur d'onde et molécules/particules nano-structurées en champ proche optique

JURY

Rapporteurs :	Dominique BARCHIESI, Professeur des universités, Université de Technologie de Troyes, INRIA GAMMA3 Patrick SIMON, Directeur de recherche, Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute température et Irradiation, Orléans
Examinateurs :	François GUILLAUME, Directeur de recherche, Institut des Sciences Moléculaires, Bordeaux Sophie CAMELIO, Professeur des universités, Université de Poitiers, Institut Pprime Guy LOUARN, Professeur des universités, Université de Nantes, Institut des matériaux Jean Rouxel Bernard HUMBERT, Professeur des universités, Université de Nantes, Institut des matériaux Jean Rouxel
Directeur de Thèse :	Bernard HUMBERT, Professeur des universités, Université de Nantes, Institut des matériaux Jean Rouxel
Co-directeur de Thèse :	Guy LOUARN, Professeur des universités, Université de Nantes, Institut des matériaux Jean Rouxel

L'Université Nantes Angers Le Mans

Remerciements

La thèse : une aventure en soi, dont l'aboutissement est le résultat de nombreuses rencontres. Ce mémoire est le bilan de trois ans de travail à l'IMN, avec l'aide et le soutien de plusieurs personnes que je souhaite aujourd'hui vivement remercier.

Tout d'abord, un grand merci à mes deux brillants directeurs de thèse, Bernard Humbert et Guy Louarn, pour m'avoir permis de travailler sur ce sujet et pour toujours s'être rendus disponibles malgré leur agenda surchargé. Merci à Jean-Yves Mevellec, co-bureau et collègue « boute-entrain » très attachant, pour son aide et l'excellente ambiance dans laquelle nous avons travaillé ensemble pendant ces trois ans. Leur optimisme, leur enthousiasme et leurs bons conseils m'ont permis de surmonter les moments de doute. Ma thèse n'aurait pas été la même sans eux. Je les remercie également d'avoir eu la gentillesse de s'adapter à ma vision spatio-temporelle du monde très personnelle … Un grand merci à l'ensemble de l'équipe PMN, et plus spécialement Chris Ewels, Stephane Cuenot, Dogan Erbahar et Jeremy Rio pour leur contribution directe à ma thèse via leurs calculs de dynamique moléculaire et par la théorie de la fonctionnelle densité, ainsi que leur bonne humeur.

J'adresse ma reconnaissance à l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'examiner mon travail avec minutie. Je remercie particulièrement M. Dominique Barchiesi et M. Patrick Simon d'avoir accepté d'être rapporteurs et d'avoir témoigné, avec malice, beaucoup d'intérêt et d'enthousiasme pour ce sujet de thèse, sans oublier les examinateurs Mme Sophie Camelio, M. François Guillaume pour les questions de fond qui ont été soulevées et l'animation des débats lors de la soutenance.

Je garderai longtemps en tête (et dans mon cœur !) tous les très bons moments passés avec mes collègues et amis du laboratoire, compagnons de cafés/thés, pots et soirées. Mon niveau au tarot n'aurait pas atteint un tel niveau d'excellence sans tous les « autochtones » insolites du bureau fantasmagorique caché de l'équipe MIOPS, Pierre Bais, Marin Puget et Pascaline Patureau. Je gratifierai aux prochaines fêtes les membres de notre petite famille des BD3A de la « promo 2012 » de l'IMN (Madec Querre, Romain Meunier et Julien Keraudy en chefs). Nos petites « révolutions » ont permis de relâcher beaucoup de pression et de frustration pendant la rédaction (Solidarité, Force et Honneur, Aspect et Robustesse !!). Je ne remercierai jamais assez Gaël Donval, Solene Bechu et Marin Puget (bis) : 3 vrais amis avec une capacité d'écoute et une patience hors norme. Merci d'avoir sacrifié quelques nuits pour moi Gaël, et Solène d'avoir supporté mes monologues...Marin, je suis aujourd'hui persuadée que nos prières à Jamy de l'émission « C'est pas sorcier » n'étaient pas vaines ! Je ne sais pas ce que j'aurais fait sans vous. ©

J'ai également une pensée pour mes stagiaires et étudiants qui se reconnaitront peut être au grand hasard de la lecture de ce manuscrit, tout comme pour mes collègues Sophie Quillard, Isabelle Berthaud, Mauricette Chabot, Guylaine Nicolas, Emmanuel Fristch, Pierre-Yves Jouan et tant d'autres qui ont apportés une touche plus que très agréable à ces trois années de thèse.

Je n'oublierai pas mes amis de longues dates et tous mes amis nantais qui se reconnaitront également, tout particulièrement Sophie Martin (rencontre fortuite au MET, confidences et moments de rire au laboratoire), Alexandra Junay (Insa power, quelques fous rires et souvenirs, sur la même longueur d'onde) et Claire Humeau pour leur soutien et leur optimisme. Nos moments ensemble sont de vraies bulles d'oxygène.

Je dois l'aspect graphique de ma thèse à Diana D'Orlando, sœur formidable et graphiste qui a fortement participé à ma motivation lors de ma rédaction. Merci pour ton soutien indéfectible et pour ces bons moments de travail ensemble, conciliant la création graphique aux sciences (désolée pour le côté pointilleux !). Merci à mon beau-frère Terence Blanc pour m'avoir laissé « squatter » et pour m'avoir nourrie dans la joie. J'espère pouvoir vous rendre la pareille un jour. Je remercie également fortement mon frère Gregory D'Orlando et mes parents, Evelyne et Dominique D'Orlando pour m'avoir donné la chance de poursuivre mes études et mes rêves, pour leur patience et leurs mots aimants et rassurants, plus que bienfaiteurs, indispensables. Enfin merci à mon conjoint, meilleur ami et compagnon de vie, Pierre Vrignaud pour toute sa résolution et pour avoir vécu cette thèse avec moi jusqu'à son accomplissement, tourné vers le futur malgré les difficultés : cette thèse est aussi un peu la tienne.

Ah et j'ai failli oublier, chose promise, chose due :p :

MERCI SOLENE!

Table des matières

Liste des abréviations	. 5
Introduction	. 7

Chapitre 1 : Etat de l'art

I)	N	/licroscopie à force atomique (AFM)	. 12
II)	D	Diffusion Raman	. 15
1)	Description classique	. 15
2)	Description Quantique	. 19
	2)-a) Cadre théorique : amplitude de probabilité et théorie des perturbations	. 20
	2)-b) Application aux processus d'interaction entre photon et atome	. 24
	2)-c) Efficacité de la diffusion Raman	. 33
III)		Exaltation de la diffusion Raman	. 35
1)	Champ lointain : Résonance	. 35
2)	Vers le Champ proche	. 38
3)	Exaltation Plasmonique	. 43
	3)-a) Propriétés optiques des métaux nobles : Plasmons de surface	. 43
	3)-b) Plasmons de surface localisés : Résonance plasmon d'une nanoparticule sphérique	. 45
	3)-c) Résonances plasmon de structures plus complexes	. 47
	3)-d) Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)	. 50
	3)-e) Tip-Enhanced Raman Scattering (TERS)	. 53
	3)-f) Shell-isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Scattering (SHINERS)	. 57
4)	Description quantique des phénomènes d'interaction en champ proche	. 58
Con	clu	usion	. 65

Chapitre 2 : Couplage AFM-Raman, Description Expérimentale et Traitement de données

I)	Description du dispositif expérimental	73
1)	Microscopes à force atomique (AFM)	73

\triangleright	Dispositif AFM JPK NanoWizard	73
\triangleright	Dispositif NT MDT NTEGRA	75
\triangleright	Manipulation de nano-objets	77
2)	Spectromètres Raman	79
3)	Description du couplage AFM-Raman	83
\triangleright	Problèmes techniques rencontrés	84
\triangleright	Protocole expérimental de mise en œuvre d'une mesure par couplage AFM/Raman	86
II) P	Préparation des échantillons	88
1)	Synthèse de Nanoparticules d'or	88
2)	Préparation des Nanotubes de Carbone	89
III)	Précautions expérimentales	91
\triangleright	Pollution des spectres Raman	91
\triangleright	Contrôle des conditions expérimentales	92
\triangleright	Procédure de repérage image par image d'un nano-objet	94
IV)	Traitement BPSS des spectres de diffusion Raman	96

Chapitre 3 : Manipulation AFM et Raman Résonant de Nanotubes de Carbone individuels

I)	Les N	Nanotubes de Carbone : structure et propriétés électroniques1	00
I.1		Structure des Nanotubes de Carbone1	00
1.2		Propriétés électroniques des nanotubes de carbone1	.03
II)	Diffu	usion Raman de Nanotubes de Carbone1	08
11.3	1	Les phonons1	08
11.2	2	Raman Résonant de nanotubes de carbone individuels1	09
	II.2.1	1 Les modes de premier ordre : RBM et G 1	09
	11.2.2	2 Les modes du second ordre : double résonance des signaux D et G' 1	17
	11.2.3	3 Liens avec les observations expérimentales1	19
	11.2.4	.4 Exemples de Photosélectivité de Nanotubes de Carbone individuels 1	21
	11.2.5	5 Contrôle/estimation de la largeur de fenêtre de résonance1	33
	II.2.6 indiv	.6 Conséquences de déformations par AFM sur la structure et la diffusion Raman de NT ividuels1	-С 38
Conc	lusio	on1	57

Chapitre 4 : Interaction en champ proche de nano-objets plasmoniques avec des Nanotube de Carbone individuels

I. D	Description des modélisations par éléments finis (EF)	165
I.1.	Pourquoi COMSOL ?	165
I.2.	Description générale des modèles construits	166
I.3.	Validation de la méthode : comparaison de résultats numériques et analytiques	171
ll. Ir	ntérêt de la nano-structuration : Hybridation des modes plasmoniques	177
II.1	Mise en évidence par EF de l'intérêt de la nanomanipulation; Comparaison avec SERS	et le
TER	lS	179
II.3	Application à la détection d'un nanotube de carbone isolé	185
III.	Modéliser la diffusion Raman exaltée de surface par éléments finis	197
Conclu	usion	208

Conclusion et perspectives	
Annexes	

Liste des principales abréviations

- **AFM** : Microscope à force atomique (*Atomic Force Microscopy*)
- **BPSS** : Baysian Positive Source Separation
- **DFT** : Théorie de la fonctionelle de la densité électronique (Density Functional Theory)
- **DOS** : Densité d'états électroniques (*Density of Electronic States*)
- EF : Elements Finis (Modélisations par Elements Finis, COMSOL)
- **FE** : Facteur d'exaltation
- FFT : Transformée de Fourier
- HiPco: High Pressure CO Conversion synthesis
- IMN : Institut des Matériaux Jean Rouxel
- LDA : Approximation de la densité locale
- LSPR : résonance des plasmons de surface localisés
- MD : Calcul de dynamique moléculaire (Molecular Dynamic)
- NP Au ou AuNP: Nanoparticules d'or
- NTC: Nanotube de carbone
- **PW** : Onde plane (*Plane Wave*)
- **RBM** : Radial Breathing Mode
- **RD** : re-radiation du dipôle
- **REP** : Profils de résonance
- **SERS** : Diffusion Raman exaltée par effet de surface (*Surface-enhanced Raman spectroscopy*)
- SHINERS: Shell-isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Scattering
- **SNOM** : Microscopie optique en champ proche (*Scanning Near-field Optical Microscope*)
- **TERS :** Diffusion Raman exaltée par effet de surface (*Tip-enhanced Raman spectroscopy*)

Introduction

Les nanomatériaux (du terme *nano* en grec ancien, signifiant « nain ») sont définis comme des matériaux dont au moins l'une des dimensions est inférieure à 100nm. L'exemple souvent donné pour se représenter leur taille est celui du diamètre d'un cheveu, un nanomètre étant 100 000 fois plus petit que celui-ci, ou encore celui de l'ADN, soit un millionième de millimètre, dimension directe des molécules. A des grandeurs aussi faibles, les matériaux changent significativement de propriétés aussi bien surfaciques, optiques, électriques que magnétiques, ouvrant très largement les possibilités d'applications dans de nombreux domaines dont la médecine, l'électronique, les communications optiques ou les systèmes biologiques.

En décembre 1956, Richard Feynman (prix Nobel de physique de 1965) donna une présentation au meeting de l'*American Physical Society* intitulée « There is plenty of room at the bottom », durant laquelle il évoqua des sujets très audacieux (probablement un peu fous pour l'époque), tels que la miniaturisation des ordinateurs, la nano-graphie, ou la possibilité d'arranger les atomes à volonté. Le concept de **Nanotechnologie** est alors né, fascinant toute une communauté. Ce qui semblait proche d'un rêve, est aujourd'hui réalité. L'activité à travers le monde de la Recherche et du Développement dans ce domaine a explosé ces dernières années, révolutionnant notre façon d'appréhender les matériaux et leurs fonctionnalités. Les bénéfices semblent être quasiment inépuisables, et l'impact commercial, aujourd'hui déjà non négligeable, promet d'être conséquent dans les années à venir.

Bien que l'idée de Nanotechnologie soit récente, les nanomatériaux peuvent être associés à l'avènement du Big Bang, et sont déjà présents depuis longtemps dans la nature (les nanocarbones sont par exemple très nombreux dans les étoiles), et les nanotechnologues, en l'imitant, cherchent à trouver des solutions en structurant la matière au niveau atomique. L'une des premières applications en biologie est par exemple de nouveaux médicaments conçus de sorte à bloquer les ribosomes des bactéries. De même, le phénomène de photosynthèse est très sophistiqué à cette échelle. Le répliquer aux dimensions nanométriques permettrait de disposer de gigantesques ressources en énergie.

L'instrumentation disponible en recherche a donc due évoluer pour être capable de caractériser de tels matériaux. Comme nous le verrons au cours du premier chapitre, la limite

de résolution optique des microscopes a notamment été une étape importante à franchir. D'autres systèmes, comme les microscopes électroniques à balayage ou à transmission ont été conçus pour parer ce problème. C'est le cas, également des microscopies en champ proche, dont fait partie l'AFM (*Atomic Force Microscopy*), instrument clé durant ma thèse, que nous commencerons par décrire. Les matériaux possèdent des propriétés optiques uniques à ces échelles, dont la **diffusion Raman**, traduisant directement les vibrations moléculaires, véritables « empreintes digitales » de ces matériaux. Ce signal se trouve cependant être trop faible en l'état, et il est nécessaire de l'amplifier pour l'exploiter en spectroscopies, grâce notamment à des effets de résonance et aux propriétés plasmoniques de métaux. Toute cette instrumentation et les phénomènes qui y sont associés seront décrits au cours du chapitre 1.

L'une des applications phare du Raman exalté de nanomatériaux est la création de capteurs ultra-sensibles. Cependant, la lecture de ce qui est capté est encore mal comprise, directement à cause de l'interaction (en champ proche optique ou atomique) de la molécule à étudier avec la surface servant de capteur. Mon objectif a été de proposer un nouvel outil et pourquoi pas une nouvelle approche pour investir la physique de nano-objets isolés, localisés et en interaction entre eux. Au cours de ma thèse, **nous avons donc couplé AFM et spectroscopie Raman** afin de provoquer ces effets d'interaction en champ proche. L'originalité de la démarche expérimentale provenant de la nanomanipulation par AFM de ces nano-objets, soit seuls et isolés, soit en maitrisant l'interaction entre quelques nano-objets. Le chapitre 2 sera consacré à la description du dispositif expérimental, spécialement du couplage AFM/Raman.

Le couplage avec un spectroscope Raman nous permet de détecter étape par étape l'influence optique de ces modifications de la structure de nano-objets. C'est ce que vont décrire les chapitres 3 et 4 de cette thèse, appliqués particulièrement à des **nanotubes de carbones individuels** (NTC, dont la compréhension est essentielle étant donné le nombre d'applications en cours de recherche ou de développement les intégrant).

Dans le chapitre 3, nous développerons les propriétés structurelles et électroniques spécifiques des NTC, amenant à une diffusion Raman de résonance très particulière nécessitant une approche multi-longueur d'onde en spectroscopie Raman. Nous verrons notamment quelles sont les conséquences de l'environnement d'un NTC individuel (ou d'un petit ensemble de 2 ou 3 NTC) sur la finesse de cette résonance. Nous étudierons également l'influence d'une déformation par pointe AFM de ces tubes sur leurs spectres Raman, et donc les changements structuraux et électroniques qu'ils subissent dans de telles situations (grâce à

l'appui de calculs Ab Initio de Dynamique Moléculaire (MD) et de densité d'état (DoS) par DFT).

Nous avons également souhaité étudier l'influence que peut avoir sur ce type de NTC l'approche « d'antennes optiques métalliques » (typiquement de nanoparticules d'or ou d'argent). Ces analyses ont été faites expérimentalement (AFM/Raman), mais également via des modélisations par Eléments Finis (EF, logiciel Comsol) concordant avec la description quantique des phénomènes mis en jeu à ces échelles, déjà décrite par Bernard Humbert et Victor Le Nader lors de sa thèse et de son post-doctorat dans notre laboratoire en 2011 (chapitre 4). Nous détaillerons les avantages de la nano-structuration des nanoparticules d'or pour l'exaltation de la diffusion Raman de NTC isolés. Nous mettrons également en avant, grâce aux modélisations EF, l'importance de la re-radiation de la diffusion d'un dipôle (simulant par exemple la diffusion d'une molécule unique) vers ces nanostructures d'or lors d'études quantitative des phénomènes d'exaltation.

Chapitre 1

Etat de l'art

Sommaire

I)	Ν	Iicroscopie à force atomique (AFM)	. 12
II)	D	iffusion Raman	. 15
1))	Description classique	. 15
2))	Description Quantique	. 19
	2)-a) Cadre théorique : amplitude de probabilité et théorie des perturbations	. 20
	2)-b) Application aux processus d'interaction entre photon et atome	. 24
	2)-c) Efficacité de la diffusion Raman	. 33
III)		Exaltation de la diffusion Raman	. 35
1))	Champ lointain : Résonance	. 35
2))	Vers le Champ proche	. 38
3))	Exaltation Plasmonique	. 43
	3)-a) Propriétés optiques des métaux nobles : Plasmons de surface	. 43
	3)-b) Plasmons de surface localisés : Résonance plasmon d'une nanoparticule sphérique	. 45
	3)-c) Résonances plasmon de structures plus complexes	. 47
	3)-d) Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)	. 50
	3)-e) Tip-Enhanced Raman Scattering (TERS)	. 53
	3)-f) Shell-isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Scattering (SHINERS)	. 57
4))	Description quantique des phénomènes d'interaction en champ proche	. 58
Con	onclusion65		

I) Microscopie à force atomique (AFM)

Inventé en 1985 par Binnig, Gerber et Quate ^[1], le microscope à force atomique (AFM) permet d'obtenir une image de la surface d'un échantillon sur une zone allant de quelques micromètres à quelques nanomètres, de façon comparable à un profilomètre. Certaines images peuvent descendre en dessous du nanomètre pour de très bons AFM. Cette technique d'imagerie repose sur les forces d'attraction et de répulsion (très sensibles, de l'ordre de 10⁻¹⁸ N) ayant lieu entre la surface de l'échantillon et l'apex d'une pointe de taille nanométrique (généralement entre 20 et 50 nm). Elle est donc également capable de mesurer des forces de l'ordre du nN. La pointe, fixée à l'extrémité d'un micro-levier, balaye point par point la surface à analyser et est soumise à ces forces de répulsion. Le levier, souple et réfléchissant, convertit ces dernières en subissant des flexions dans toutes les directions de l'espace, en fonction des aspérités et des propriétés de la surface. Un faisceau laser se réfléchit sur celuici et est ensuite détecté par un quadrant de photodiodes. Si le cantilever ne subit aucune force, le laser se situe au centre du photodétecteur. S'il est dévié vers le haut à cause d'une force de répulsion, les deux photodiodes supérieures recevront plus de lumière que les deux autres, créant une différence de tension, ensuite utilisée par une céramique piézoélectrique et une boucle de rétroaction contrôlant la pointe. De même il est possible d'avoir accès aux forces de frottement entre la pointe et la surface si une déviation vers la gauche ou la droite du quadrant est détectée, permettant ainsi de distinguer deux zones de même hauteur, mais de propriétés chimiques différentes.



Figure 1: Principe de fonctionnement d'un AFM (image issue du site internet de JPK Instruments)

Bien que la résolution verticale soit de l'ordre de l'Angström, réduire la taille des pointes, et donc la résolution latérale de l'image (jusque-là de l'ordre de la vingtaine de nanomètres), reste un sujet de R&D important pour beaucoup de laboratoires et industriels.

Différents types de forces sont mesurées en fonction de la distance pointe-surface. Les AFM sont alors quasiment toujours pourvus des trois modes de fonctionnement suivants :

- le mode contact : la pointe, en permanence en contact avec la surface, va subir une répulsion du fait du principe de Pauli (très faibles distances interatomiques). La boucle de rétroaction « visualise » la déviation correspondante et permet de ramener la pointe en contact. Ce mode, bien qu'aisée à mettre en place, nécessite des pointes suffisamment résistantes, les pointes fines s'usant trop rapidement. De même l'échantillon doit être robuste, une détérioration étant possible.
- le mode contact intermittent, dit *tapping* : tout comme dans le cas précédent, ce mode utilise les forces de répulsion, et donc de contact avec la surface. L'avantage de ce mode réside dans le caractère intermittent du contact, permettant de réduire les risques de dommages à la fois de la pointe et de l'échantillon. Il devient alors possible d'utiliser des pointes plus fines et d'obtenir des images de meilleure résolution, ainsi que de scanner des échantillons plus sensibles tels que des molécules de polymère adsorbées ou certaines molécules uniques. Pour ces avantages, le mode *tapping* est le plus utilisé. Il repose sur la vibration du cantilever (dont la fréquence propre se situe aux alentours du kHz, généralement 300 kHz pour nos pointes). L'amplitude de cette vibration va croitre ou décroitre en fonction des forces rencontrées, sera détectée par les photodiodes et contrôlée par la boucle de rétroaction. La phase d'oscillation du levier peut également être source d'informations sur l'adhésion, les propriétés mécaniques ou la rigidité de l'échantillon.
- Le mode non-contact (ou modulation de fréquence): le levier n'est pas en contact avec la surface mais oscille à sa fréquence de résonance au-dessus d'elle, à une distance où ce ne sont plus les forces de répulsion qui jouent, mais au contraire des forces d'attraction intermoléculaires. Les forces de Van der Waals, présentes entre 1 et 10 nm au-dessus de la surface, réduisent la fréquence d'oscillation du levier. Cette baisse de la fréquence de résonance combinée à la boucle de rétroaction maintient l'oscillation constante et ajuste la distance moyenne pointe-surface. Ce mode n'a pas le défaut

d'abîmer la pointe ou la surface et est donc généralement préférable pour scanner des échantillons mous tels que ceux utilisés en biologie, pour des couches minces organiques ou des monocouches liquides adsorbées sur une surface rigide. Cependant il est souvent utilisé sous vide, car un pont d'eau peut se créer à température ambiante et sous air à l'approche de la pointe, provoquant un saut de contact. Cela le rend plus difficile à utiliser que les modes dits *contact*.

Il est donc nécessaire d'adapter le mode à utiliser en fonction de l'application souhaitée. Dans le cadre de cette thèse, seuls les modes *contact* (pour la manipulation de nanoparticules métalliques et de nanotubes de carbones individuels) et *tapping* (pour l'imagerie) sont utilisés.

L'AFM a l'avantage de fournir des images tridimensionnelles contrairement aux microscopes électroniques (MET ou MEB), et fournit des images également de meilleure résolution. De plus, aucune préparation spécifique de l'échantillon n'est nécessaire la plupart du temps, et il est possible de travailler à l'air ambiant ou encore sous environnement liquide, le rendant particulièrement adapté à l'étude d'organismes vivants et de molécules biologiques (comme l'étude de l'interaction protéines-ADN). Il est possible de le coupler avec différentes techniques de microscopie optiques, dont la microscopie de fluorescence, ou encore la spectroscopie Raman, ce que nous avons fait lors de cette thèse. Un AFM présente cependant quelques désavantages : la vitesse de scan doit être très lente pour obtenir une bonne image, pouvant prendre en moyenne une dizaine de minutes, et étant possiblement responsable de distorsions de l'image induites par des dérives thermiques. Les images peuvent également être affectées par une non-linéarité, une hystérésis ou un fluage du matériau piézoélectrique, ainsi que par des artéfacts inévitables dus à la détérioration de la pointe ou à un environnement inadapté (humidité trop élevée, poussières...). Il n'est pas non plus possible de mesurer des « murs » ou des « surplombs » trop abruptes sans investir dans des pointes spéciales très chères et de résolution moindre.

D'autres façons de mesurer la déviation du cantilever existe. Le précurseur de l'AFM, le STM (prix Nobel de 1986 pour Binnig et Rohrer) utilise l'effet tunnel ayant lieu entre la pointe et la surface. Le courant tunnel est mesuré pendant le balayage de l'échantillon par la pointe et retranscrit sous forme d'image. Bien que cette technique nécessite des surfaces extrêmement stables et propres, il est possible d'atteindre des résolutions de l'ordre de l'Angström permettant « d'observer » la structure atomique des molécules étudiées.

II) Diffusion Raman

Exploitant le phénomène de diffusion Raman, prédit en 1923 par A. Smekal et observé pour la première fois en 1928 par Chandrashekhara Venkata Râman (prix Nobel de physique en 1930 pour cette découverte ^[2]) et Leonid Mandelstam ^[3] (indépendamment l'un de l'autre), la spectroscopie Raman fût développée dans les années 30 avant d'être délaissée quelques années au profit de la spectroscopie infrarouge, phénomène d'interaction plus efficace. L'apparition des lasers et leur industrialisation dans les années 70 a cependant permis d'observer un regain d'intérêt pour cette technique, devenue un standard parmi les méthodes de caractérisation dans de nombreux domaines, des matériaux à la biologie, en passant par la médecine ^{[4][5]}. Faire une liste exhaustive des applications et sujets de recherche en découlant est aujourd'hui devenu impossible, tant elle est devenu une spectroscopie universelle. Nous allons dans cette partie en faire la description classique et quantique. Plusieurs types d'effets d'exaltation des signaux Raman, dont nous avons pu nous servir pendant ma thèse, seront également présentés.

1) Description classique

D'après la théorie classique de l'électromagnétisme ^[6], l'émission de lumière issue d'une source peut être décrite selon ses composantes multipolaires, dont la contribution dominante est attribuée au dipôle électrique, en particulier pour de très petites sources, suivi du quadripôle électrique, plus faible. Les processus de radiation électromagnétique impliquant des molécules sont ainsi décrits par la radiation émise par un dipôle électrique oscillant, pouvant être représenté comme deux charges de signe opposées +q et -q oscillant harmoniquement d'avant en arrière selon une direction donnée, avec une très faible amplitude $x=acos(\omega t)$. Le dipôle, alors très localisé (souvent considéré comme un point mathématiquement) est caractérisé par son **moment dipolaire** d'amplitude qa [C.m], et se comporte comme une source locale de champs électromagnétiques de fréquence ω (soit de photons d'énergie $\hbar\omega$)^[7,8]. Classiquement, le processus de diffusion inélastique de la lumière, diffusion Raman, s'interprète en considérant l'interaction lumière-matière à l'aide de la variation de la polarisabilité électronique de la molécule excitée par la lumière. Considérons un champ électromagnétique monochromatique dont le champ électrique s'écrit:

$$\overrightarrow{E_{inc}} = E_0 \cos(\overrightarrow{k_{inc}}, \vec{r} - \omega_{inc}, t) \overrightarrow{e_{inc}}$$
 I-1

Une molécule ou un atome placé dans un tel champ va voir ses électrons se déplacer dans le sens opposé au déplacement du noyau, polarisant sa distribution de charge, et donc subir une déformation induisant un moment dipolaire électronique $\overrightarrow{p_{ind}}$, en première approximation linéairement lié au champ électrique local $\overrightarrow{E_{loc}}$ qui l'entoure (on ne considère que le premier terme du développement limité):

$$\overrightarrow{p_{ind}} = \overline{\overline{\alpha}}. \overrightarrow{E_{loc}}$$
 II-2

où $\overrightarrow{E_{loc}}$ correspond au champ $\overrightarrow{E_{inc}}$ si le système est considéré dans le vide. Nous verrons au cours de cette thèse que ce n'est pas le cas si celui-ci interagit en champ proche avec un autre nano-objet, type substrat ou nanoparticules métalliques. Le terme $\overline{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité de rang 2 de la molécule, composé de 9 composantes α_{ij} , représentant la forme du nuage électronique sous l'influence du champ électrique $\overrightarrow{E_{loc}}$, et donc la réponse optique de la molécule.

$$\bar{\bar{\alpha}} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \alpha_{13} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \alpha_{23} \\ \alpha_{31} & \alpha_{32} & \alpha_{33} \end{bmatrix}$$

Dans le repère principal de la molécule, cette représentation matricielle peut devenir diagonale pour des raisons de symétrie et les termes diagonaux sont les polarisabilités principales de la molécule.



Figure 2: Deux formes de nuage électroniques suivant les tenseurs de polarisabilité; (a) nuage électronique sphérique; (b) Nuage électronique ellipsoïdal

Dans l'approche classique de la diffusion Raman, le système diffusant étudié correspond à une molécule, libre de vibrer dans les 3 directions de l'espace, mais non soumise aux rotations et translations. Son centre de gravité est donc fixe dans l'espace, ses N noyaux susceptibles de vibrer autour de leur position d'équilibre. Ces vibrations autour de la position d'équilibre induisent une variation de la polarisabilité moléculaire $\overline{\alpha}$ qui est alors dépendante des coordonnées atomiques (x,y,z). Cette dépendance peut également être explicitée comme étant une fonction de coordonnées normales Q associées aux modes de vibration de la molécule, qui pour des oscillations de faibles amplitudes s'expriment :

$$Q_k = Q_{k0} \cos(\omega_k t) \qquad \text{II-3}$$

avec ω_k la pulsation de la vibration et Q_{k0} son amplitude du mode k. Les vibrations internes étant typiquement de faibles perturbations de la structure électronique, la polarisabilité sera faiblement perturbée par leur existence. La variation de $\overline{\overline{\alpha}}$ avec les vibrations de la molécule s'exprime en développant ses 9 composantes en développement en série de Taylor par rapport aux coordonnées normales de vibrations :

$$\boldsymbol{\alpha}_{ij} = \left(\boldsymbol{\alpha}_{ij}\right)_{0} + \sum_{k} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}_{ij}}{\partial \boldsymbol{Q}_{k}}\right)_{0} \boldsymbol{Q}_{k} + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}_{ij}}{\partial \boldsymbol{Q}_{k} \partial \boldsymbol{Q}_{l}}\right)_{0} \boldsymbol{Q}_{k} \boldsymbol{Q}_{l} + \cdots$$
 II-4

avec $(\alpha_{ij})_0$ la valeur de α_{ij} à l'équilibre, Q_k et Q_l les coordonnées normales de vibration associées aux fréquences de vibrations ω_k et ω_l de la molécule. Dans l'approximation harmonique électrique, la variation de la polarisabilité est considérée proportionnelle à Q_k au premier ordre, les termes supérieurs étant négligés :

$$\left(\alpha_{ij}\right)_{k} \approx \left(\alpha_{ij}\right)_{0} + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_{k}}\right)_{0} Q_{k}$$

L'équation ci-dessus est valable pour toutes les composantes du tenseur $\overline{\overline{\alpha}}$ d'où:

$$\overline{\overline{\alpha}} = \overline{\overline{\alpha}}_0 + \overline{\overline{\alpha}}'_k Q_k \qquad \text{II-5}$$

Si l'on tient compte de la dépendance en temps de Q_k et de $\overrightarrow{E_{loc}}$ en introduisant I-5 dans I-2, le moment dipolaire induit devient :

$$p_{ind} = \overline{\alpha}_0 E_0 \cos(\omega_{inc} t) + \frac{1}{2} \overline{\alpha}'_k Q_k E_0 [\cos(\omega_{inc} - \omega_k) t + \cos(\omega_{inc} + \omega_k) t]$$
 I-6
$$p_{ind} = p(\omega_{inc}) + p(\omega_{inc} - \omega_k) + p(\omega_{inc} + \omega_k)$$
 I-7

Le moment dipolaire induit, correspondant à chaque mode de vibration, est composé de trois composantes différentes : la diffusion Rayleigh élastique avec $p(\omega_{inc})$, une diffusion inélastique à la fréquence ($\omega_{inc} - \omega_k$) correspondant à de la diffusion Raman Stokes (perte d'énergie pour l'onde diffusée par création d'un **phonon**, **quasi-particule de vibration**), et une diffusion inélastique à la fréquence ($\omega_{inc} + \omega_k$) correspondant à de la diffusion Raman anti-Stokes (gain d'énergie pour l'onde diffusée par annihilation d'un phonon)^[9,10].



Figure 3: Spectre Raman Stokes et Anti Stokes d'un composite SWCNT/PPV déposé sur un substrat d'or à 676.4nm. La bande Rayleigh située au milieu à 0 cm⁻¹, de l'ordre du million de fois supérieur aux raies Raman, a été coupée expérimentalement afin de protéger le détecteur du spectroscope Raman^[9] (modifié avec autorisation de l'auteur).

Pour des raisons de symétrie, tous les modes vibrationnels d'une molécule ne participent pas dans les mêmes proportions à la diffusion Raman. Certains demeurent silencieux, et l'intensité Raman est susceptible de varier d'un mode à l'autre.

La relation I-6 nous indique en effet que la polarisabilité joue un rôle décisif dans l'apparition de la diffusion Raman : seuls les modes de vibration responsables d'une variation de la polarisabilité $\overline{\overline{\alpha}}'_k \neq 0$ sont actifs en Raman. Le terme $\overline{\overline{\alpha}}'_k$, dérivée du tenseur polarisabilité, est aussi appelé tenseur Raman, et est responsable des règles de sélection de la diffusion Raman. La prédiction de l'activité Raman d'un mode de vibration est possible grâce à la théorie des groupes et aux tables de caractères des groupes ponctuels de symétrie associés. De façon complémentaire, la spectroscopie infrarouge permet d'observer certains des modes qui en spectroscopie Raman sont silencieux ^[11].

2) Description Quantique

Bien que l'approche classique permette de décrire la plupart des phénomènes observés et une bonne attribution des raies spectrales aux modes de vibration de la molécule étudiée, elle ne rend pas compte de certains phénomènes observés de la diffusion Raman. L'amplitude prédite de la polarisabilité Stokes n'est pas toujours correcte, ainsi que les intensités relatives des raies Stokes et anti-Stokes. Si elle permet de connaître les tenseurs de polarisabilité et leur dépendance à la structure d'une molécule, elle ne permet pas de relier directement ces tenseurs à sa structure électronique. Enfin, le développement en série de Taylor utilisé en **I-4** suppose la connaissance préalable des vecteurs propres des différentes vibrations, ce qui est rarement le cas en dehors de molécules aux structures très simples. Il ne permet pas non plus de décrire des phénomènes expérimentaux comme la résonance Raman. Cette approximation physique, bien que très utile, doit être utilisée dans un cadre « limité ».

Il devient alors essentiel de traiter le problème par une approche quantique si l'on souhaite expliquer ces phénomènes ^[12,13]. Bien que notre choix se soit porté sur une approche purement quantique, une approche « semi-quantique » existe, dont les premières traces remontent à Placzek en 1934 ^[14], développée plus récemment par D.A. Long^[7], dans laquelle la molécule est traitée quantiquement tandis que l'onde électromagnétique incidente reste soumise à un traitement classique, et est considérée comme une perturbation des niveaux d'énergie de la molécule. On relie ainsi tenseur de polarisabilité et fonctions d'onde.

L'objectif de la théorie quantique de la diffusion Raman est de calculer la probabilité pour qu'un photon incident de fréquence ω_i soit annihilé et pour qu'un nouveau photon diffusé de fréquence ω_s soit créé (amplitude de probabilité ou amplitude de transition). Afin de bien comprendre ce mécanisme, la description quantique présentée dans cette partie se fera en trois étapes. Il est utile dans un premier temps de présenter le cadre théorique (amplitude de transition, écriture des hamiltoniens, calcul perturbatif) indispensable à la description d'un processus d'interaction entre photons et atomes, puis de décrire les processus élémentaires au cours desquels les photons sont notamment absorbés, émis et diffusés. Tout ceci nous permettant alors d'expliquer l'interaction mise en jeu entre photons et molécule apparaissant lors de la diffusion Raman. ^[12,15–20]

2)-a) Cadre théorique : amplitude de probabilité et théorie des perturbations

Soit un système dans un état initial $|i\rangle$ à l'instant t_i . Dans le point de vue de Schrödinger, la **probabilité** P_{fi} de le trouver dans un état $|f\rangle$ après un temps t_f est décrite par l'amplitude de probabilité U_{fi} :

$$P_{fi} = \left| U_{fi} \right|^2 = \left| \left\langle i \left| U_{t_f t_i} \right| f \right\rangle \right|^2$$

Le rôle de P_{fi} est donc de décrire l'évolution de ce système dans un temps donné. Si le système passe par trois états différents successifs, entre deux intervalles de temps différents, les amplitudes de probabilité correspondant à chaque transition se multiplient, et se somment si les états intermédiaires ne sont pas connus.

Le terme $U_{t_f t_i}$ est appelé opérateur d'évolution entre t_i et t_f . Sa détermination est issue de la diagonalisation de l'hamiltonien H du système, ce qui requiert la connaissance exacte des états propres et valeurs propres de H, en réalité difficilement calculables même pour des systèmes modérément complexes. On utilise alors une série d'approximations, **la théorie des perturbations**, dans laquelle l'hamiltonien du système est décomposé en deux parties :

$$H = H_0 + \lambda(t)V$$

où H_0 correspond à un hamiltonien simple pour lequel nous connaissons la solution exacte (type atome d'hydrogène, oscillateur harmonique quantique etc..), auquel est graduellement appliqué un hamiltonien V perturbant le système, représentant une légère variation de celui-ci par rapport à son état d'équilibre. Le terme $\lambda(t)$, paramètre sans dimension dépendante du temps dont la valeur est contenue de 0 (aucune perturbation) à 1 (perturbation maximale), permet de gérer le déclenchement de perturbations en créneau et de simuler des collisions de durée déterminée $T = t_f - t_i$.



Figure 4: Variation temporelle du paramètre $\lambda(t)$ représentant la durée T de l'interaction

Plusieurs approches de calcul sont possibles pour les amplitudes de transition, en fonction de la nature discrète ou continue des états initiaux et finaux du phénomène étudié. Nous nous limiterons dans cette partie au couplage entre états discrets, non dégénérés.

Développée par Dirac, la théorie des perturbations utilisée ici dépend donc du temps, et permet de décrire l'effet d'une perturbation V dépendante du temps T appliquée à un hamiltonien H_0 indépendant du temps, de valeurs propres E_n et de vecteurs propres $|n\rangle$. Ainsi l'état $|i_0\rangle$ à l'instant initial t_0 de H_0 ne varie que d'une phase à un instant ultérieur t :

$$|i(t)\rangle = e^{-itEi/\hbar}|i_0\rangle$$
 I-10

Le système <u>perturbé</u> H, d'état quantique $|\psi\rangle$, obéit à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = (H_0 + \lambda(t)V)|\psi(t)\rangle$$
 I-11

L'état quantique $|\psi\rangle$ à chaque instant *t* du système <u>perturbé</u> *H* peut être exprimée comme une combinaison linéaire des vecteurs propres de $|n\rangle$ de H_0 :

$$|\psi(t)
angle = \sum_{n} \gamma_n \ e^{-itEn/\hbar} |n
angle$$
 I-12

où γ_n sont des fonctions complexes de t appelées « amplitudes » dans la représentation de Dirac. S'il n'y a pas de perturbation (V nul), ces fonctions sont constantes ($\gamma_i = 1$ et $\gamma_n = 0$ si $n \neq i$) simplifiant les développements postérieurs.

Appliquée à un état $|f\rangle$ de H_0 et à la relation de fermeture, l'équation I-11 devient :

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle f | \psi(t) \rangle = \langle f | H_0 | \psi(t) \rangle + \langle f | \lambda(t) V | \psi(t) \rangle$$
$$= E_f \langle f | \psi(t) \rangle + \sum_n \langle f | \lambda(t) V | n \rangle \langle n | \psi(t) \rangle$$
I-13

Après introduction de **I-12** dans **I-13** et simplification, nous obtenons l'équation différentielle:

$$i\hbar \frac{d\gamma_f}{dt} = \sum_n \langle f | \lambda(t) V | n \rangle \, \gamma_f \, e^{-it(E_f - E_n)/\hbar}$$
 I-14

dont l'on peut donner une solution approchée par un développement en série entière (méthode des perturbations) :

$$\gamma_f = \gamma_f^{(0)} + \gamma_f^{(1)} + \gamma_f^{(2)} + \cdots$$
 I-15

D'après I-12, l'amplitude de probabilité de trouver le système dans l'état $|f\rangle$ à l'instant t est égale à I-15.

A l'instant initial t_0 , le système se trouve dans l'état propre $|i\rangle$ de H_0 . Sans perturbation, les amplitudes $\gamma_f(t_0)$ sont donc nulles sauf $\gamma_i(t_0) = 1$ d'où :

$$\gamma_f^{(0)} = \delta_{fi} \qquad \qquad \text{I-16}$$

Dans le cas où $f \neq i$ (donc quand il y a transition vers un état différent de l'état initial), et d'une perturbation « créneau » type Figure 4, on obtient à l'ordre 1 :

$$P_{fi}^{(1)} = \left|\gamma_f^{(1)}\right|^2 = \left|\frac{1}{i\hbar} \int_{t_i}^{t_f} \langle f|\lambda(t)V|i\rangle \gamma_f e^{-\frac{it(E_f - E_i)}{\hbar}} dt\right|^2$$
$$= T \frac{2\pi}{\hbar} \left|V_{fi}\right|^2 \delta_T (E_f - E_i)$$
I-17

où
$$\delta_T (E_f - E_i) = \frac{2\hbar \sin^2[(E_f - E_i)T/2\pi]}{\pi T (E_f - E_i)^2}$$
 et $V_{fi} = \langle f | \lambda(t) V | i \rangle$ I-18

On remarque de I-16 qu'un couplage de durée T n'est efficace qu'entre états d'énergie voisine, induisant des transitions vers un ensemble de niveaux très serrés :

$$\left|E_f - E_i\right| \lesssim \frac{\hbar\pi}{T}$$

Il arrive souvent que l'état initial et l'état final ne soit pas couplés directement par l'hamiltonien de perturbation V : la probabilité de transition **I-18** pour le premier ordre est nul. Le système est alors susceptible de passer par un état intermédiaire à $|i\rangle$ et $|f\rangle$, comme c'est souvent le cas dans les interactions rayonnement-atome, en particulier lors de la diffusion Raman. La probabilité de transition au second ordre $P_{fi}^{(2)}$ est alors susceptible d'être non nulle. Si V_{fi} est nul, il faut calculer les $\gamma_f^{(1)}$ avec un état $|k\rangle$ différent de $|f\rangle$ dans l'équivalent à l'ordre 2 de **I-14** afin d'obtenir les $\gamma_f^{(2)}$. Ce calcul est développé dans des ouvrages tels que celui de C. Cohen-Tannoudji ^[15] ou de Grynberg, Fabre et Aspect ^[16], et donne la probabilité de transition à l'ordre 2 :

$$P_{fi}^{(2)} = |\gamma_f^{(2)}|^2 = T \frac{2\pi}{\hbar} \left| \lim_{\eta \to 0^+} \sum_{k \neq i, f} \frac{V_{fk} V_{ki}}{E_k - E_i + i\eta} \right|^2 \delta_T (E_f - E_i)$$
 I-19

D'où finalement la probabilité de transition du système jusque l'ordre 2 :

$$P_{fi} = P_{fi}^{(0)} + P_{fi}^{(1)} + P_{fi}^{(2)} + O(V^3)$$
$$= \delta_{fi} + T \frac{2\pi}{\hbar} \delta_T (E_f - E_i) \left[\left| V_{fi} \right|^2 + \left| \lim_{\eta \to 0^+} \sum_{k \neq i, f} \frac{V_{fk} V_{ki}}{E_i - E_k + i\eta} \right|^2 \right] + O(V^3)$$
I-20

2)-b) Application aux processus d'interaction entre photon et atome

La méthode décrite ci-dessus et l'équation **I-20** peuvent être appliquées à l'électrodynamique afin de décrire les processus physiques fondamentaux mis en jeu lors d'interactions entre photons et atomes : absorption, émission, et diffusion. Pour ce faire, les hamiltoniens du système (un ensemble d'atomes (ou de molécules) interagissant avec un ou plusieurs photons) seront ici développés et introduits aux différents ordres de la probabilité de transition **I-20**.

Le système étudié (atomes, molécules) est un ensemble de particules chargées a, de masses m_{α} , de charges q_{α} , de position r_{α} et d'impulsion p_{α} , en interaction avec le champ électromagnétique. Les états initiaux et finaux doivent tenir compte des nombres quantiques du rayonnement, soit **le nombre de photons** $n_{\vec{k}\mu}$ (de vecteur d'onde \vec{k} et de polarisation μ , susceptible de varier de mode d'un état à l'autre).

La dynamique de ce système peut alors être décrite par son Hamiltonien :

$$H_{sys} = H_0 + V = \begin{cases} H_{particule} \\ + \\ H_{rayonnement} \\ + \\ H_{interaction} \end{cases}$$
$$= \begin{cases} \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}} + \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{8\pi\varepsilon_0} \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{|r_{\alpha} - r_{\beta}|} + \sum_{\alpha} \varepsilon_{Coul}^{\alpha} \\ + \\ \sum_{\vec{k}} \sum_{\mu} \hbar\omega_{\vec{k}\mu} (a_{\vec{k}\mu} + a_{\vec{k}\mu}^{\dagger} + \frac{1}{2}) \\ + \\ -\sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}c} p_{\alpha} \cdot A_{\perp}(r_{\alpha}, t) + \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}^2}{2m_{\alpha}c^2} A_{\perp}(r_{\alpha}, t)^2 \end{cases}$$
I-21

où $H_0 = H_{particule} + H_{rayonnement}$ et $V = H_{interaction}$

L'hamiltonien $H_{particule}$ représente l'énergie cinétique et potentielle des particules, ainsi que l'énergie de Coulomb (propres et d'interaction) du système de particules (α,β). $H_{rayonnement}$ est l'énergie du champ électrique transverse exprimé en fonction des opérateurs de création $a_{\vec{k}\mu}^{\dagger}$ et d'annihilation $a_{\vec{k}\mu}$.

Le dernier terme $H_{interaction}$ décrit l'interaction entre les particules et le rayonnement, donc la perturbation amenée au système *particule+rayonnement*, avec $A_{\perp}(r_{\alpha}, t)$ le potentiel vecteur transverse du champ (en jauge de Coulomb*). Comme nous étudions des molécules ou des nanoparticules très petites devant les longueurs d'onde, nous pouvons utiliser l'approximation dipolaire électrique et approximer $A_{\perp}(r_{\alpha}, t)$ par :

$$A_{\perp}(r_{\alpha},t) = \frac{c}{\sqrt{Vol}} \sum_{\vec{k}} \sum_{\mu=\pm 1} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{\vec{k}\mu}}} (a_{\vec{k}\mu}\vec{e}_{\mu} + a^{\dagger}_{\vec{k}\mu}\vec{e}_{\mu}^{*})$$
 I-22

où Vol est le volume contenant le système. Cet hamiltonien du système contient normalement un terme de moment dipolaire magnétique, négligé dans l'approximation dipolaire électrique faite ici. Pour simplifier l'écriture des équations, le nombre, dans un état donné, de photons de modes $\vec{k}\mu = m$ et $m' = \vec{k'}\mu'$ seront désignés par un exposant *i* avant interaction et *f* après interaction (*par exemple n* $\frac{f}{m}$ pour le nombre de photons de mode *m* à l'état *f*).

En remplaçant I-22 dans I-21, $H_{interaction}$ se décompose en deux termes H_{i1} et H_{i2} :

$$H_{i1} = -\frac{1}{\sqrt{Vol}} \sum_{\alpha} \sum_{m} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar}{\omega_{m}}} p_{\alpha} (a_{m} \overrightarrow{e_{m}} + a_{m}^{\dagger} \overrightarrow{e_{m}}^{*})$$
 I-23

$$H_{i2} = \frac{1}{\sqrt{Vol}} \sum_{\alpha} \sum_{m} \sum_{m'} \frac{\pi \hbar q_{\alpha}^{2}}{m_{\alpha}c} \frac{\overrightarrow{e_{m'}} \cdot \overrightarrow{e_{m'}}}{\sqrt{\omega_{m}\omega_{m'}}} p_{\alpha} \begin{pmatrix} a_{m'} a_{m} \\ + \\ a_{m'} a_{m}^{\dagger} \\ + \\ a_{m'}^{\dagger} a_{m} \\ + \\ a_{m'}^{\dagger} a_{m}^{\dagger} \end{pmatrix}$$

$$I-24$$

Pour déterminer la probabilité de transition de chaque phénomène, il faut remplacer l'hamiltonien de perturbation V_{fi} de l'équation **I-20** par les hamiltoniens d'interaction **I-23** et **I-24.** Puisqu'elle ne fait pas apparaitre l'hamiltonien de perturbation, la probabilité de transition à l'ordre 0 correspondant au **I-16** décrit une diffusion élastique « vers l'avant » lors de laquelle il n'y a aucun échange d'énergie entre l'atome et le photon.

La probabilité de transition devient à l'ordre 1 :

$$P_{fi}^{(1)} = T \frac{2\pi}{\hbar} \,\delta_T \left(E_f - E_i \right) \left| \left(\left\langle n_{m'}^f, f \middle| H_{i1} \middle| i, n_m^i \right\rangle + \left\langle n_m^f, n_{m'}^f, f \middle| H_{i2} \middle| i, n_{m'}^i, n_m^i \right\rangle \right) \right|^2 \qquad \text{I-25}$$

D'après I-23, le premier hamiltonien H_{i1} est un processus à un photon (un seul mode *m*). La partie en $\langle n_{m'}, f | H_{i1} | i, n_m \rangle$ dépend d'un opérateur d'annihilation a_m : après interaction, le système a donc perdu un photon de mode *m*, qui a été absorbé par la particule (processus **d'absorption**). Il dépend également d'un opérateur de création a_m^{\dagger} correspondant au phénomène « inverse » : le système gagne un photon de mode m qui a été émis par la particule. On parle alors d'**émission :** stimulée si la particule est illuminée par des photons dont l'énergie correspond à l'énergie de transition entre les deux états électroniques de la particule, spontanée si l'état initial est « vide » en photons ($n_m^i = 0$).



Pour illustrer ces processus, nous utilisons la représentation diagrammatique ci-dessus, appelée schéma de Feynman, décrivant l'état du système dans le temps (le déroulement temporel se suit du bas vers le haut), dans lequel les lignes droites représentent les particules (molécules), et les lignes ondulées la propagation libre des photons. A côté de chaque ligne figurent les nombres quantiques de l'état correspondant (i, k, ou f pour la particule; m, m_k ou m' pour les photons). Les points de jonction entre ces lignes représentent les interactions.

Le second hamiltonien H_{i2} fait intervenir 2 photons, de modes m et m', décrivant des processus **d'absorption** $(a_{m'}a_m)$ et **d'émission** $(a_{m'}^{\dagger}a_m^{\dagger})$ (non représentés ici, dont la probabilité de se produire est très faible), mais également de **diffusion** « **instantanée** » d'un mode à l'autre $(a_{m'}^{\dagger}a_m \text{ ou } a_m^{\dagger}a_{m'})$:



Soit $\hbar\omega$ et $\hbar\omega'$ les énergies respectives des photons de modes m et m'. La conservation de l'énergie globale entre $|i\rangle$ et $|f\rangle$ implique :

$$E_i + \hbar\omega = E_f + \hbar\omega' \qquad \qquad I-26$$

D'après les équations I-24 et I-25, la particule n'a pas changé d'état à l'issue de ces deux phénomènes de diffusion ($|i\rangle = |f\rangle$), d'où $E_i = E_f$, et de I-26 nous déduisons que $\omega = \omega'$. Le photon diffusé est de même énergie que le photon incident. Ces deux processus de diffusion, issus de l'ordre 1 des perturbations et de l'hamiltonien H_{i2} , sont donc de type **élastique**, tel que la diffusion Thomson (pour des photons de haute énergie bien supérieure à l'énergie d'ionisation de la particule, prépondérante dans la diffusion de rayon X mous par les atomes) ou la diffusion Rayleigh (inversement pour des photons de basse énergie tels que ceux impliqués dans l'effet Raman).

En principe, pour que l'absorption puisse avoir lieu, la molécule doit être excitée à un niveau d'énergie supérieur. Cependant contrairement à la fluorescence, la diffusion Raman (ainsi que tous les phénomènes de diffusion de lumière) peut avoir lieu lorsque la molécule ne présente pas de transition électronique correspondant à la longueur d'onde d'excitation, donc sans absorption directe du photon. Le niveau d'énergie étant susceptible de ne pas exister, on représente le phénomène grâce à l'intervention **d'un état « virtuel » intermédiaire**, description de la théorie quantique des perturbations à l'ordre 2 à laquelle nous nous intéressons maintenant.

La probabilité de transition devient à l'ordre 2 :

$$P_{fi}^{(2)} = I-27$$

$$T \frac{2\pi}{\hbar} \delta_T (E_f - E_i) \left| \lim_{\eta \to 0^+} \sum_{k \neq i, f} \frac{\langle n_m^f, n_{m'}^f, f | H_{i1} + H_{i2} | k, n_{m'}^k, n_m^k \rangle + \langle n_m^k, n_{m'}^k, k | H_{i1} + H_{i2} | i, n_{m'}^i, n_m^i \rangle}{E_i - E_k + i\eta} \right|$$

2

L'hamiltonien H_{i1} impliquant 1 photon, et H_{i2} 2 photons, le développement de **I-27** donne les 4 termes suivants :

(a)
$$\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f | H_{i1} | k, n_{m'}^{k}, n_{m}^{k} \rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k | H_{i1} | i, n_{m'}^{i}, n_{m}^{i} \rangle => 2 \text{ photons}$$

+

(b)
$$\langle n_{m}^{j}, n_{m'}^{j}, f | H_{i1} | k, n_{m'}^{k}, n_{m}^{k} \rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k | H_{i2} | i, n_{m'}^{i}, n_{m}^{i} \rangle => 3 \text{ photons} +$$

(c)
$$\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f | H_{i2} | k, n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k | H_{i1} | i, n_{m'}^{i}, n_{m'}^{i} \rangle => 3 \text{ photons}$$

(d)
$$\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f | H_{i2} | k, n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k | H_{i2} | i, n_{m'}^{i}, n_{m'}^{i} \rangle => 4 \text{ photons}$$
Les termes (b), (c) et (d) impliquent 3 ou 4 photons. Ces mécanismes ont de très faibles chances de se produire et ne seront pas développés ici. Le **terme (a) à 2 photons** fait intervenir un état intermédiaire $|k\rangle$ et ne dépend que de l'hamiltonien H_{i1} toujours composé d'une partie h_{i1} contenant l'opérateur d'annihilation a_m , et d'une partie h_{i1}^{\dagger} contenant l'opérateur de création a_m^{\dagger} . Nous pouvons redévelopper le terme (a) :

$$\begin{array}{ll} (a) & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| H_{i1} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| H_{i1} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m'}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| \mathbf{h}_{i1} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| \mathbf{h}_{i1} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m'}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, f \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \right\rangle \langle n_{m}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| i, n_{m'}^{i}, n_{m'}^{i} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m}^{f}, n_{m'}^{f}, n_{m'}^{i}, f \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| k, n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \right\rangle \langle n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1}^{t} \middle| n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \right\rangle \\ = \\ & \left\langle n_{m'}^{f}, n_{m'}^{f}, n_{m'}^{k} \right\rangle \langle n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k} \right\rangle \langle n_{m'}^{k}, n_{m'}^{k}, k \middle| \mathbf{h}_{i1}^{k} \right\rangle \langle n_{m'}^{k}, n_{m'}^{$$

Pour la même raison que précédemment les contributions d'absorption et d'émission à deux photons sont négligées, et nous nous intéressons aux deux termes de diffusion :



Contrairement à la diffusion issue de l'ordre 1 de la théorie des perturbations, celle issue de l'ordre 2 n'est pas « instantanée » et passe par un **état intermédiaire** (ou état virtuel) instable dont la durée de vie est très courte. Il s'agit là bien de diffusion et non d'absorption suivie d'une émission dont la durée dans le temps est beaucoup plus longue.

Une autre représentation du processus de diffusion (α) est la suivante :



Figure 5: Autre représentation du processus de diffusion (α) pour le système global particule+rayonnement.

Cet état $|k\rangle$ n'est pas un état électronique, mais un état du système global *particule+rayonnement* (par exemple au même titre que *l'état* $|i\rangle$ *de la particule* + *le photon* $\vec{k}\mu$ est un état du système global). Sur la Figure 5, l'état $|k\rangle$ peut ainsi être considéré comme un état du système global dans lequel la particule est dans l'état $|k\rangle$ sans aucun photon. La différence entre l'état $|k\rangle$ et la ligne pointillée représente le défaut d'énergie de l'état intermédiaire du système global lors du processus (α)^[12].

D'après l'équation I-27, la particule change cette fois ci d'état à l'issue de ces deux phénomènes de diffusion $(|i\rangle \neq |f\rangle)$. On appelle α la particule sous l'influence de l'opérateur h_{i1} et α ' sous l'influence de h_{i1}^{\dagger} . De la conservation d'énergie globale on déduit que $\omega \neq \omega'$. La diffusion de l'ordre 2 est de type **inélastique** et la variation d'énergie du photon $\hbar(\omega' - \omega)$ reflète la variation d'énergie $E_f - E_i$ telle que celle engendrée par une vibration moléculaire. Cette diffusion s'accompagnant d'un changement de fréquence est appelée **diffusion Raman** pour des photons de basse énergie. La mesure de ce décalage de fréquence entre le photon incident et celui diffusée est à l'origine de la spectroscopie Raman, utilisant une source monochromatique d'excitation dans le domaine du visible, et permet de déterminer les modes de vibration d'une molécule. Si l'énergie de l'état final $|f\rangle$ est supérieure à celle de l'état initial $|i\rangle$, il y a perte d'énergie pour l'onde diffusée par création d'un phonon (quantum de vibration) et nous retrouvons la diffusion Raman Stokes déjà décrite par l'approche classique. Inversement, si l'énergie de l'état final $|f\rangle$ est inférieure à celle de l'état initial $|i\rangle$, il y a gain d'énergie pour l'onde diffusée par annihilation d'un phonon et nous retrouvons la diffusion Raman Anti-Stokes.

En résumé pour décrire quantiquement la diffusion Raman, nous avons besoin de la théorie des perturbations à l'ordre 2, dont le terme à l'ordre 1 ($P_{fi}^{diff(1)}$) représente la diffusion élastique et les termes à l'ordre 2 ($P_{fi}^{diff(2)}$) la diffusion inélastique dont font partie les deux types de diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. Tous ces phénomènes ont lieu en même temps et la probabilité de transition associée à ces diffusions est :

$$P_{fi}^{diff} = P_{fi}^{diff(0)} + P_{fi}^{diff(1)} + P_{fi}^{diff(2)}$$

$$= \delta_{fi} + T \frac{2\pi}{\hbar} \delta_T (E_f - E_i + \hbar\omega - \hbar\omega') *$$

$$\left| \langle n_m^f, n_{m'}^f, f | H_{i2} | i, n_{m'}^i, n_m^i \rangle \right|^2$$

$$+ \lim_{\eta \to 0^+} \sum_{k \neq i, f} \left(\frac{\langle n_{m'} + 1, n_m - 1, f | \mathbf{h}_{i1}^{\dagger} | k, n_{m'}, n_m - 1 \rangle \langle n_{m'}, n_m - 1, k | \mathbf{h}_{i1} | i, n_{m'}, n_m \rangle}{E_i - E_k + \hbar\omega + i\eta} \right|^2$$

La probabilité de transition à l'ordre 3 ?

Bien que peu présent dans la littérature, il existe une description quantique à l'ordre 3 de la diffusion Raman, décrite dans les solides par Loudon en 1963, décrite sur la Figure 6 ^[21–23].



Figure 6: Représentation de bandes (a) et diagrammatique (b) de la description quantique au 3ème ordre de la diffusion Raman selon Loudon^[23] Les flèches oscillantes représentent des photons de fréquences différentes, la flèche « zig-zag » orange un phonon, et les flèches pointillés jaune l'exciton (ou paire électron-trou). D'autres diagrammes sont encore envisageables^[21]

Un photon excite un électron depuis son état fondamental (paire électron-trou, décrite par l'hamiltonien d'interaction électron-photon H_{e-phot}). Cette paire interagit avec un phonon afin de créer un nouvel état intermédiaire ($\langle k2|H_{e-vib}|k1\rangle$). Le phonon est alors diffusé et la paire électron-trou se recombine provoquant la diffusion d'un nouveau photon de longueur d'onde différente ($\langle f|H_{e-phot}|k2\rangle$). La probabilité de transition au 3^{ème} ordre de la diffusion Raman par unité de temps s'écrit alors :

$$P_{fi}^{(3)} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{k1,k2} \frac{\langle f | H_{e-phot} | k2 \rangle \langle k2 | H_{e-vib} | k1 \rangle \langle k1 | H_{e-phot} | i \rangle}{(E_i - E_{k1} - i\gamma)(E_i - E_{k2} - i\gamma)} \right|^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{vib} - \hbar\omega')$$

$$I-29$$

Loudon estime dans ses analyses que l'efficacité d'une telle diffusion est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-6} ^[24–26]. Nous pouvons dès à présent constater que cette exaltation sera largement amplifié si $E_i - E_{k1 \text{ ou } k2}$ au dénominateur tend vers zéro. Ce phénomène, appelé **résonance**, sera détaillé lors du III) dédié aux différents types d'exaltation de la diffusion Raman.

2)-c) Efficacité de la diffusion Raman

Le rendement de la diffusion Raman peut être évalué grâce à une grandeur physique appelée **section efficace de diffusion**, représentant la probabilité d'un phénomène de se produire, en comparant le nombre de photon diffusé au nombre de photons incident.

Nous souhaitons calculer la probabilité qu'ont les photons d'être diffusés dans un angle solide $d\Omega$, dans une direction (θ, φ) , relativement à la direction du champ incident. Un compteur est placé à une distance r des N centres diffuseurs (dans notre cas une molécule, N = 1), r étant considéré très grand par rapport au système diffusant (**champ** lointain). La section efficace différentielle de diffusion est définie par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{nombre\ de\ photons\ diffusées\ par\ seconde\ dans\ d\Omega}{nombre\ de\ photons\ incidents\ par\ seconde\ et\ par\ cm^2} = \frac{dn(\Omega)}{Ji\ T\ d\Omega}$$
I-30

Où *T* est la durée de collision évoquée précédemment (figure 4) et $J_i = c/Vol$ est la densité de courant de photons incidents. La section efficace totale associée s'écrit:

$$\sigma = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} \ d\Omega$$
 I-31

La section efficace totale a la dimension d'une surface (cm²). Il est possible de la représenter par une surface fictive que devrait avoir la particule diffusante pour reproduire la probabilité de diffusion observée P_{fi}^{diff} avec un photon. La probabilité de transition par unité de temps étant égale au nombre de photons diffusés dans $d\Omega$ par seconde, on peut déduire de **I-30** :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{P_{fi}^{diff}}{TJ_i}$$

Si l'intensité diffusée varie sur une gamme de nombre d'onde autour d'une valeur centrale, il est possible d'introduire la seconde section efficace différentielle de diffusion grâce à la formule de Kramers-Heisenberg^[27]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega \,d(\hbar\omega')} = \frac{\omega'}{\omega} \delta_T \left(E_f - E_i + \hbar\omega - \hbar\omega' \right) \sum_k \frac{V_{fk}V_{ki}}{E_i - E_k + \hbar\omega + i\frac{\Gamma}{2}}$$
 I-32

D'après l'équation **I-27**, l'état de la molécule change lors du processus de diffusion Raman $(de \alpha à \alpha')$: de l'énergie est échangée entre le photon et la molécule, sous la forme de création et d'annihilation d'un phonon, et donc de vibrations, changeant alors la forme du nuage électronique de la molécule. La section efficace Raman dépend donc de la polarisabilité de la molécule, et détermine l'intensité d'une raie Raman. Elle s'exprime :

$$\frac{d\sigma^{Raman}}{d\Omega} = \frac{\omega {\omega'}^3}{16\pi^2 c^4} \left(\sum_{m,n} \alpha_{fi}^{mn} \varepsilon_m \varepsilon'_n\right)^2$$
 I-33

Avec \mathcal{E}_m et \mathcal{E}'_n les composantes de polarisation des photons incidents et diffusés suivant les axes m = x, y, z et n = x, y, z, et α_{fi}^{mn} les éléments du tenseur de polarisabilité statique relatif à la transition $i \to f$:

$$\alpha_{fi}^{mn} = -\frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_{\substack{k \\ \alpha,\alpha'}} \frac{(\hat{r}_{\alpha',m})_{fk}(\hat{r}_{\alpha,n})_{ki} + (\hat{r}_{\alpha,n})_{fk}(\hat{r}_{\alpha',m})_{ki}}{E_i - E_k}$$
 I-34

La section efficace dépend donc de l'intensité ainsi que de la fréquence des photons incidents et diffusés (plus la longueur d'onde est faible, plus la diffusion sera efficace). Bien que sa valeur puisse également varier en fonction de la polarisation des photons, des molécules sondées ainsi que de la densité de celles-ci sur l'échantillon, la diffusion Raman reste globalement très faible en comparaison de la diffusion Rayleigh qui a lieu en même temps. Les valeurs respectives des sections efficaces par molécule généralement attribuées à ces deux diffusions sont en effet de l'ordre de 10⁻³⁰ cm² et de 10⁻²⁶ cm². Ainsi très peu de photons incidents se trouvent diffusés inélastiquement selon les règles de sélection Raman. Cependant cette diffusion Raman contient de nombreuses informations importantes à la caractérisation de matériaux, dont ils seraient dommage de se passer. Des moyens d'exaltation ont donc été mis au point afin de contrer cette limitation, dont certains seront détaillés dans la partie suivante.

III) Exaltation de la diffusion Raman

Malgré l'utilité évidente de la spectroscopie Raman pour l'analyse de structures, cette technique présente certaines limites qui la rendent au premier abord inadéquate à l'analyse de nanostructures ou nano-objets uniques. Tout d'abord, la résolution spatiale est limitée à $\lambda/2$ (au mieux $\lambda/4$) alors que nous souhaitons obtenir les spectres de nano-objets isolés de l'ordre du nanomètre. Ensuite et surtout le signal de diffusion est très faible (section efficace environ 10^8 fois inférieure à celle de la fluorescence). Deux principales solutions existent pour contrer ces faiblesses : l'effet de résonance en champ lointain et l'exaltation plasmonique (SERS/TERS) en champ proche.

1) Champ lointain : Résonance

Bien que pour qu'il y ait diffusion, il ne soit pas nécessaire que le photon incident ait une énergie égale à la transition entre deux niveaux d'énergie discrets du système, l'expérience montre que lorsque son énergie (et donc celle du niveau « virtuel » intermédiaire) coïncide avec l'énergie d'un niveau électronique ou vibrationnel réel de la molécule, un effet de **résonance** apparait, augmentant l'efficacité de la diffusion de plusieurs ordres de grandeur. La théorie classique combinant polarisabilité et symétrie moléculaire prédit quels modes de vibration seront actifs en Raman, mais n'en donne ni les intensités ni l'exaltation due aux résonances. Une théorie plus quantitative a été développée par le groupe d'Albrecht. En quantique, le processus (α) devient prépondérant en cas de résonance puisque la probabilité de transition qui lui est associée (**I-27 ; I-28**) diverge.

Les propriétés de la diffusion de résonance diffèrent de façon non négligeable de celle d'une diffusion « normale ». Les états vibrationnels du premier état excité sont très proches les uns des autres et forment un quasi-continuum. Le niveau discret intermédiaire se couple et se fond avec ce quasi-continuum. La théorie des perturbations utilisée pour décrire la diffusion Raman (et en particulier le processus α) n'est plus valide pour décrire le phénomène dans une situation de résonance car elle n'est pas faite pour traiter le cas de continuum. Grâce à la règle de Fermi, il est possible de montrer que le couplage du continuum avec l'état discret n'est significatif que dans un intervalle d'énergie centré autour de l'énergie du niveau discret, dont

la largeur est de l'ordre de $\hbar\Gamma$, avec Γ la probabilité de transition par unité de temps de l'état discret vers le quasi-continuum ^[12] (cf. figure 7). Un traitement non perturbatif prenant en compte cette largeur Γ de l'état excité est alors nécessaire. La matrice de transition non perturbée associée au processus (α) autour de la résonance s'exprime:

$$\mathcal{T}_{fi}^{res} = \frac{\langle n_m^f, n_{m'}^f, f | \boldsymbol{h}_{i1}^f | k, n_{m'}^k, n_m^k \rangle \langle n_m^k, n_{m'}^k, k | \boldsymbol{h}_{i1} | i, n_{m'}^i, n_m^i \rangle}{E_i - E_k + \hbar\omega + i\hbar \frac{\Gamma}{2}}$$
I-35

Avec :

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n_m^k + 1, k | H_{i1} | i, n_m^i \rangle|^2 \rho(\hbar \omega_j) = \frac{\omega_j}{3\pi\varepsilon_0} \frac{1}{\hbar c^3} \left| \left(\sum_{\alpha} e\hat{r}_{\alpha} \right)_{ei} \right|^2$$
 I-36

L'indice « e » désignant ici le premier état électronique excité de la molécule. Si le photon incident $\hbar\omega$ tend en énergie vers l'énergie de la transition $E_k - E_i$, la phase et le module de cette expression varie très fortement sur un intervalle de largeur Γ .

D'un point de vue semi-classique, Γ^{-1} correspond à une constante de temps amortissant un oscillateur classique de fréquence ω_k

Dans cette situation de résonance, la section efficace de diffusion Raman résonante s'écrit :

$$\frac{d\sigma^{r\acute{e}sonance}}{d\Omega} = \frac{9}{16\pi^2} \left(\frac{2\pi c}{\omega_j} \varepsilon_m \varepsilon'_n\right)^2 \frac{\omega}{\omega'} \frac{\frac{\Gamma^2}{4}}{(\omega - \omega_{ei})^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \left|\frac{\sum_{e,\alpha,\alpha'} (e\hat{r}_\alpha)_{fe} (e\hat{r}_{\alpha'})_{ei}}{|\sum_{\alpha} (e\hat{r}_\alpha)_{ei}|^2}\right|^2$$
 I-37

Où ω_{ei} correspond à la fréquence associée à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau excité de la molécule. Cette expression **I-37** peut être simplifiée en considérant que $\omega_{ei} \approx \omega \approx \omega'$. Dans ce cas un paramètre homogène à une longueur d'onde $\lambda_{ei} = 2\pi c/\omega_{ei} \sim 10^{-6} m$ apparait dans la section efficace, augmentant beaucoup l'efficacité de la diffusion (jusqu'à 7 ordres de grandeurs).

A la fin des années 60, C.Cohen-Tannoudji décrit la théorie de l'atome habillé qui est une méthode quantique alternative permettant l'interprétation simple des phénomènes observés lorsqu'un champ électromagnétique entre en résonance ou en quasi-résonance avec un atome. Dans les théories usitées développées dans la partie II), la description de l'onde électromagnétique et du système moléculaire se fait séparément. On utilise ensuite la méthode des perturbations dépendante du temps afin de décrire l'interaction entre ces deux systèmes quantiques. Dans la théorie de l'atome habillé, l'ensemble rayonnement+atome est considéré comme un système global unique, dont les niveaux d'énergie sont déterminés grâce à la méthode de perturbation stationnaire (hamiltonien du système global indépendant du temps). Une description détaillée de cette méthode est disponible dans son ouvrage *Processus d'interaction entre photons et atomes*^[12].

Pour une probabilité de transition à l'ordre 3 ?

Si l'on prend en compte la description quantique au troisième ordre évoquée précédemment, la probabilité de transition par unité de temps **I-29** nous dit qu'un **double effet de résonance** (augmentant encore l'exaltation de la diffusion) **est possible si:**



$$E_i - E_{k1} = \hbar \omega$$
 et si $E_i - E_{k2} = \hbar \omega \pm \hbar \omega_{vib} = \hbar \omega'$

Figure 7: Double résonance de la diffusion Raman

Cet effet de double résonance a notamment été bien décrite dans le cas du graphène (Thomsen et Reich ^[28]

Comme l'énergie des transitions électroniques diffère d'une espèce à l'autre, l'énergie incidente nécessaire à chaque molécule varie, et il n'a été possible d'exploiter les effets de résonance qu'avec l'apparition des lasers accordables dans les années 1970. Si le champ laser est très intense, des modifications de la diffusion Raman de résonance peuvent également apparaitre ^[29,30]. Son utilisation est donc restreinte à un certain nombre de molécules (tels que les nanotubes de carbone comme nous le verrons au cours du **chapitre 3**). Dans tous les autres cas, un autre moyen d'exalter la diffusion Raman a dû être trouvé.

2) Vers le Champ proche

Nous avons vu dans la partie précédente les différents phénomènes d'interaction photonsparticules possibles, et décrit plus spécifiquement la diffusion Raman. Cette dernière ayant une section efficace de diffusion particulièrement faible, le phénomène de résonance permet d'y remédier si les conditions expérimentales sont réunies, soit si la longueur d'onde d'excitation utilisée correspond à une transition électronique de la molécule sondée.

Cependant toutes les molécules ne résonnent pas spécifiquement à la longueur d'onde souhaitée, et l'effet de résonance est alors inutile en l'état. De plus nous souhaitons au cours de cette thèse mieux décrire la diffusion Raman de nano objets carbonés individuels et isolés faisant rarement plus de quelques nanomètres de taille (moins de 2 nm de diamètre pour les nanotubes de carbone le plus souvent).

Or même avec le plus performant des instruments optiques, le phénomène de diffraction de la lumière interdit à l'image d'un point d'être ponctuelle, celle-ci pouvant être au mieux une tâche circulaire appelée tâche d'Airy, présentée Fig.8. Si les deux points objets sont trop proches l'un de l'autre, les deux tâches d'Airy se superposent et deviennent indistinguables. Le critère de Rayleigh, mis en évidence par Abbe ^[31] et Rayleigh ^[32] en 1879, permet d'évaluer la distance minimale nécessaire d_{min} pour distinguer deux objets ponctuels très proches l'un de l'autre, sous forme de deux images séparables produites par un microscope (résolution limite du microscope).

critère de Rayleigh:
$$d_{min} = \frac{0.61 \lambda}{n \sin(\theta)} \approx \frac{\lambda}{2}$$
 I-38



Figure 8: La tâche d'Airy correspond à l'image d'un point lumineux par un microscope, et est représentée par une tache encerclée par des couronnes. Les deux tâches d'Airy correspondant aux deux objets doivent être séparées d'une distance égale au diamètre de leur lobe central lumineux, c'est à dire lorsque le maximum d'intensité de l'une correspond au minimum de l'autre

Dans le domaine du visible, la limite de visibilité est donc limitée à environ 200 nm. Il est alors nécessaire d'utiliser des longueurs d'ondes plus petites si l'on souhaite voir des objets de taille inférieure à 200 nm, d'où l'apparition de la microscopie électronique (ou par un autre biais, de l'AFM).

Il est toutefois possible en analysant le problème d'imaginer comment franchir cette barrière de résolution ^[33–35]. La propagation de la lumière est déterminée par la relation de dispersion :

$$\hbar\omega = \hbar c \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$$
 I-39

reliant le vecteur d'onde d'un photon avec sa fréquence angulaire ω via la vitesse de propagation *c*. La relation d'Heisenberg de 1927 indique que le produit des incertitudes sur la position spatiale et sur la quantité de mouvement (dans une direction), est supérieur à $\hbar/2$, ce qui donne dans le cas de photons dans la direction *x* :

$$\hbar\Delta k_{x}$$
. $\Delta x \ge \frac{\hbar}{2}$ I-40

Considérons un objet quelconque diffractant un faisceau incident en ondes se propageant et susceptibles d'être détectées par un objectif de microscope, d'ouverture numérique $ON = n \sin \theta$, avec θ l'angle maximal de collection (ouverture angulaire du faisceau traversant le système imageur) et *n* l'indice du milieu dans lequel baigne l'objet (Figure 9).



Figure 9: Schéma montrant la diffraction issu d'un objet à imager susceptible d'être captée par le système imageur.

On peut alors écrire :

$$\Delta k_x = 2 \frac{n\omega}{c} \sin(\theta)$$

En intégrant cette expression dans **I-40**, nous obtenons la condition sur le confinement spatial Δx du photon :

$$\Delta x \ge \frac{\lambda}{2n\sin(\theta)} \sim crit \& re \ de \ Rayleigh: \Delta x \ge \frac{0.61 \ \lambda}{n\sin(\theta)} = d_{min}$$
 I-41

Le principe d'incertitude d'Heisenberg est alors équivalent, à une constante près, au critère de Rayleigh ^[36].

Afin d'outrepasser les limites imposées par le critère de Rayleigh sans transgresser le principe d'incertitude, la valeur de Δk_x doit être augmentée, ce qui revient à avoir une composante k_z (normale à la surface à analyser, cf. Fig. 9) imaginaire pure. Cette solution décrit alors une onde dont l'amplitude décroit exponentiellement selon la direction z ^[33,36]. Ces ondes, appelées **ondes évanescentes**, contiennent des informations sensibles de la matière à l'échelle nanométrique et peuvent notamment avoir une implication forte dans l'imagerie super-résolue ^[35]. Cependant cela signifie également qu'elles ne se propagent pas. Les détecteurs de microscopies en champ lointain ne sont pas capables de détecter ces ondes, et plusieurs types de microscopie optique en champ proche sont apparus, dont le principe consiste à profiter de la proximité entre l'objet à analyser et la sonde locale utilisée (quelques nanomètres). Les ondes évanescentes « captées » par la sonde sont converties en ondes propagatives détectables en champ lointain.

Ce concept, appelé SNOM (pour Scanning Near-field Optical Microscope) en 1986 par Betzig ^[37], est proposé en 1928 par Synge pour l'utilisation d'une lumière intense issue d'un arc sous pression derrière un mince film métallique opaque présentant un orifice d'environ 100 nm (jouant le rôle de sonde), et devant rester à moins de 100 nm de la surface. L'information serait alors collectée via un balayage point par point ^[38]. O'Keefe en 1956 développa une théorie similaire ^[39]. Le souci le plus probable imaginé à cette époque pour la réalisation d'un tel instrument concernait le déplacement d'un détecteur si proche de la surface de l'échantillon. Ce principe fût d'abord démontré grâce aux micro-ondes par Nicholls et Ash en 1972 ^[40], puis une décennie plus tard dans le visible par Pohl et al. ^[41,42].

L'invention en 1981 du microscope à effet tunnel (STM) ^[43] par Binnig et Rohrer puis de l'AFM en 1985 (Binnig, Quate et Gerber ^[1]), conduit à la naissance du SNOM dans le visible par Betzig et Lewis, attestant d'une super résolution (inférieur à λ /10, pour des objets inférieurs à 50 nm) ^[44,45,37].

Plusieurs configurations expérimentales sont possibles. Comme en microscopie électronique, il faut distinguer les microscopes fonctionnant en réflexion et ceux en transmission. Cependant leur principale particularité concerne la façon dont la sonde est utilisée. Trois modes de fonctionnement existent ^[46,47]:

- le mode illumination : la sonde est utilisée comme source d'illumination pour l'échantillon en champ proche

- le mode collection : la sonde sert de collecteur de lumière pour capter le champ proche au voisinage de l'objet

Ces deux modes nécessitent la présence d'une **ouverture** sur la pointe, et peuvent être combinés. L'ouverture laisse passer la lumière incidente à travers la pointe percée jusque l'échantillon, et peut servir de guide à l'onde évanescente en retour vers le détecteur. Bien que les technologies liées aux matériaux piézoélectriques et aux fibres optiques aient vu de grandes avancées ces dernières années, ce type de SNOM à ouverture s'avère peu adapté pour des signaux de faibles intensités de type diffusion Raman. De plus, réduire la taille de l'ouverture reste encore aujourd'hui un défi technologique et présente des limites.

Le troisième mode est dit à **perturbation, sans ouverture**. La sonde est ici de type pointe AFM, et ne sert ni à éclairer l'échantillon ni à capter la lumière. Elle est éclairée de l'extérieur, et sa présence proche de l'objet modifie les conditions aux limites.



Figure 10: configuration avec ouverture (a) et sans ouverture (b) du SNOM

Ces techniques ont depuis leur invention largement démontré leur utilité, et sont désormais présentes dans nombre de travaux. Cependant en spectroscopie Raman, le spectre d'un objet ponctuel est en réalité le spectre d'un disque diffusant, de diamètre typiquement 1µm correspondant à celui du spot laser (500 nm en confocal), et dont la répartition de l'intensité est de type Gaussienne. L'acquisition d'une image requiert alors l'intégration du spectre correspondant à chaque point objet constituant le nano-système à examiner. La spectroscopie Raman se trouve donc être inadaptée à l'étude de matériaux nanométriques de par sa

résolution spatial. Bien qu'une excitation maitrisée par l'extérieure de la pointe permette de revenir au μ W sur 1 μ m^{2 [48]}, les techniques en champ proche décrites ci-dessus fournissent souvent une puissance de laser insuffisante (quelques nW) pour être appliquées à la diffusion Raman (de faible section efficace, cf. partie description quantique). Ces difficultés peuvent notamment être surpassées via l'utilisation des propriétés optiques des métaux nobles : les plasmons de surface, dont sont issues les techniques d'exaltation SERS et TERS que je vais m'appliquer à décrire dans les parties suivantes.

3) Exaltation Plasmonique

3)-a) Propriétés optiques des métaux nobles : Plasmons de surface

Les propriétés optiques des métaux, dictées par leurs électrons libres de conduction et décrites par de nombreux auteurs ^[8,35,49–51], leurs confèrent de grandes possibilités d'interaction avec un champ électromagnétique. Ces propriétés découlent de la possibilité pour les électrons libres de conduction de bouger librement et d'excitations inter-bandes. Elles peuvent être décrites par une fonction diélectrique complexe dépendant de la fréquence de la lumière. En présence d'un champ électromagnétique (EM), un électron subit un déplacement *r*, associé à **un moment dipolaire** $\mu = qr$, avec *q* la charge de l'électron. Afin de décrire la dynamique de ce « gaz d'électron », Drude propose en 1908 le modèle de Drude-Sommerfeld suivant :

$$m_e \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} + m_e \Gamma \frac{\partial r}{\partial t} = q E_0 e^{-i\omega t}$$
 I-42

où m_e est la masse effective des électrons libres, E_0 l'amplitude du champ EM incident et ω sa fréquence. Le terme Γ est un terme d'amortissement dépendant de la vélocité de Fermi et du libre parcours moyen de l'électron. On en déduit la permittivité diélectrique du métal :

$$\varepsilon_{drude}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega + \Gamma^2} + i \frac{\Gamma \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}$$
 I-43

avec $\omega_p = \sqrt{nq^2/(m_e \varepsilon_0)}$ la **fréquence plasma** du métal et *n* le nombre d'électrons libres par unité de volume.

Suivant le modèle de Drude, les électrons libres oscillent avec un déphasage de π par rapport au champ électrique. La plupart des métaux (dont l'or) possèdent une constante diélectrique négative dans la gamme du visible, étant responsable entre autre d'une haute réflectivité ^[35]. Ce modèle de Drude Sommerfeld donne de bons résultats dans le domaine de l'infrarouge, mais ne prend cependant pas en compte de force de rappel, étant basé seulement sur des électrons libres (transitions optiques intra-bandes, les électrons excité restant dans la bande de conduction). Dans un vrai métal et dans le visible, le comportement des électrons liés (transitions inter-bandes) doit être ajouté.

Expérimentalement dans le cas de l'or, pour une longueur d'onde d'excitation inférieure à 550 nm, la partie imaginaire de la fonction diélectrique augmente beaucoup plus fortement que ce que prédit le modèle de Drude (des photons d'énergie plus haute pouvant promouvoir des électrons de la bande de valence en énergie jusqu'à la bande de conduction). Les équations du mouvement et de la permittivité diélectrique pour des électrons liés s'écrivent alors :

$$m_{l}\frac{\partial^{2}r}{\partial t^{2}} + m_{l}\Gamma_{l}\frac{\partial r}{\partial t} + \alpha r = qE_{0}e^{-i\omega t}$$

$$\mathbf{I-44}$$

$$\varepsilon_{interbande}(\omega) = 1 + \frac{\omega_{pl}^{2}(\omega_{0} - \omega^{2})}{(\omega_{0}^{2} - \omega^{2})^{2} + \omega^{2}\Gamma_{l}^{2}} + i\frac{\Gamma_{l}\omega_{pl}^{2}\omega}{(\omega_{0}^{2} - \omega^{2})^{2} + \omega^{2}\Gamma_{l}^{2}}$$

Avec m_l la masse effective des électrons liés, Γ_l un autre terme d'amortissement spécifique au cas des électrons liés, et α la constante de rappel du potentiel maintenant les électrons en place. La fréquence $\omega_{pl} = \sqrt{n_l q^2/(m_l \varepsilon_0)}$ est analogue à la fréquence plasma du métal du modèle de Drude-Sommerfeld, et $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m_l}$.



Figure 11: Fonction diélectrique de l'or (partie réelle volet gauche, partie imaginaire volet droit) ; issue du livre Nanooptique de Novotny ^[35], originellement issu des travaux de Johnson et Christy^[52]. L'expérience (cercles) et la théorie (carrés) sont montrées. Le modèle théorique prenant en compte à la fois la partie électrons libres et la partie électrons liés.

La figure 11 montre la fonction diélectrique associée à l'or dans le visible et le proche infrarouge. Le modèle théorique utilisé dans ces travaux voit le modèle de Drude complété par celui des électrons liés. Pour des longueurs d'onde inférieures à 650 nm dans cet exemple, la contribution électrons liés n'est pas négligeable. Un effet de résonance est clairement visible entre 400 et 500 nm pour la partie imaginaire.

Pour résumé, si la densité d'électrons est réduite localement, le réseau régulier d'ions constituant le volume du métal n'est plus écranté par les charges négatives. Il produit alors une force d'attraction sur les électrons proches : une force de répulsion coulombienne est créée provoquant un mouvement dans la direction opposée. Ce déplacement se répète et le « gaz d'électrons » oscille. On parle d'oscillations plasma dont la quantification correspond à une quasi-particule nommée **plasmon**. Ces plasmons peuvent parfois entrer en **résonance** avec le champ électromagnétique incident comme nous allons le voir ci-dessous, induisant **une exaltation du champ proche** de la surface du métal.

3)-b) Plasmons de surface localisés : Résonance plasmon d'une nanoparticule sphérique

En 1957, Ritchie observe ces oscillations transversales plasmoniques à l'interface métal/diélectrique d'une couche mince ^[53]. Ces quanta d'oscillations collectives de la densité d'électrons à la surface métallique, se propageant sur des distances nanométriques, peuvent être « déclenchés » **localement** par couplage avec un champ EM incident (souvent via un défaut de la surface de taille inférieure à la longueur d'onde d'excitation^[54]), et sont en conséquence appelés **plasmons de surface localisés** en 1960. Afin d'exciter les plasmons de surface, le champ évanescent issu de l'interaction du champ incident avec la surface doit correspondre à leur vecteur d'onde parallèle k_x (x étant la direction de propagation des plasmons)^[35].

Dans le cas d'une couche mince métallique, le champ électromagnétique est fortement localisé sur une dimension (suivant la normale à l'interface « plane »). Dans le contexte de la nano-optique, il est intéressant de pouvoir confiner ce champ sur deux ou trois dimensions, par exemple avec un fil ou une particule sphérique métallique*.

terme de retard dans la réponse du matériau

^{*} Travail dans l'Approximation quasi-statique : nous travaillons avec des nano-objets de taille très inférieure à la longueur d'onde d'excitation, et plus petits que la profondeur de peau $d = \lambda/4\pi\sqrt{\varepsilon}$ du métal. Il est alors possible de considérer que tous les points de l'objet répondent en même temps au champ électromagnétique et donc de négliger le

Pour une nanoparticule sphérique de rayon a, le champ est très localisé près de la surface de la particule. Le champ qu'elle diffuse est identique à celui d'un dipôle induit μ par le champ électrique incident E_0 , et qui serait localisé en son centre :

$$\mu = \varepsilon_d \alpha(\omega) E_0$$

avec α la polarisabilité :

$$\alpha = 4\pi\varepsilon_0 a^3 \frac{(\varepsilon_m(\omega) - \varepsilon_d)(\varepsilon'_m(\omega) + 2\varepsilon_d - i\varepsilon''_m(\omega))^2}{(\varepsilon'_m(\omega) + 2\varepsilon_d)^2 + (\varepsilon''_m(\omega))^2}$$
 I-45

où ε_m est la constante diélectrique complexe de la particule métallique et ε_d celle du milieu environnant. On constate alors qu'un phénomène de résonance plasmonique peut apparaître si le dénominateur de la polarisabilité tend vers zéro, soit lorsque la condition de Frölich suivante est respectée ^[55]:

$$(\varepsilon'_m(\omega) + 2\varepsilon_d)^2 - (\varepsilon''_m(\omega))^2 \longrightarrow 0; pour l'or: \frac{\varepsilon_m(\omega)}{\varepsilon_d} = -4,52 + 2,41i \qquad I-46$$

Condition de résonance des plasmons de surface localisés (LSPR) dans le cas d'une nanoparticule sphérique d'or de diamètre inférieur à 50 nm

La condition de résonance des plasmons de la particule dépend donc du milieu environnant ^[56]. Une particule d'or dans le vide ou dans l'air n'aura pas la même résonance plasmonique. Ainsi peu de métaux répondent à la condition de Frölich dans le visible, à part l'or, l'argent et le cuivre. L'or en particulier est très utilisé étant donné l'oxydation facile de l'argent et du cuivre.

Le modèle de la particule sphérique présente également l'avantage d'un très bon rapport surface/volume ainsi que de dimensions faibles de l'ordre de 20 nm de diamètre pour celles utilisées lors de cette thèse.



Figure 12: Exemple de Résonance plasmonique de deux billes d'or de 20 nm de diamètre (modélisation par éléments finis, cf. chapitre 4)

3)-c) Résonances plasmon de structures plus complexes

La structure simple de la particule sphérique décrite ci-dessus ne présente qu'un seul « pic » de résonance plasmon, dû à sa grande symétrie. Cependant, les profils de résonance peuvent varier ou devenir plus complexes lorsque la symétrie de la particule change. Ce changement de symétrie peut être dû à une variation (cf. Figure 13) :

- de la forme de la particule ^[57] (Fig.13a) (bâtonnets, étoiles, triangles, anneaux ^[58],
 « coquilles », fils ^[59]...),
- de la taille : des effets quadripolaires ou d'ordres supérieurs peuvent apparaître lorsque la taille de la particule augmente ^[59,60] (Fig.13b)
- de l'assemblage des particules entre elles ^[60–62] (Fig.13d) : pour des structures composées de plusieurs nanoparticules, un couplage de leur « dipôle » respectif peut avoir lieu ^[63]. Pour différentes directions et polarisations incidentes, des modes différents du système sont excités ce qui se traduit en variations des résonances plasmoniques. Les groupes de Nordlander et Chuntonov (parmi de nombreux autres auteurs ayant suivi) ont été pionniers sur le formalisme d'hybridation des plasmons de nanobilles et de leurs dimères ^[64].

Slaughter montre quant à lui que la réponse optique principale d'une chaine de nanobilles résulte de la répétition de motifs dans la structure et non particulièrement du désordre présent (que ce soit spatial ou en taille) ^[64]. La longueur de la chaine n'a d'influence que si la polarisation du champ d'excitation est parallèle à son axe principal. Une polarisation perpendiculaire à cet axe ne favorise pas les interactions inter-particules. Chaque bille intervient individuellement et logiquement la réponse plasmonique ne comportera alors qu'un seul pic de résonance. ^[60] De même plus la distance entre les billes est grande, moins elles vont interagir et plus la réponse optique sera semblable à celle d'une bille unique ^[60] (Fig.13c).



Figure 13: a) influence de la forme sur la réponse optique^[57] b) attribution des résonances aux ordres correspondant ^[60] c) évolution du profil de résonance plasmonique en fonction de la distance inter-particule ^[60] d) réponse plasmonique de différentes chaines de nanobilles ^[64]

Chuntonov et Sun ^[63,65] développent la notion de couplage des modes dipolaires individuels, et décomposent l'évolution des résonances plasmoniques de différentes structures lors de changements de symétrie successifs (Fig.14a). Comme nous pouvons le voir sur la figure 14, ces structures complexes sous excitation peuvent amener à une exaltation du rayonnement

lumineux via des interférences cohérentes (super-radiance, dont résultent les résonances plasmons visibles sur la figure 13), mais également présenter une inhibition cohérente de cette émission par des interférences interatomiques destructives (sub-radiance, appelés « dark-mode » plasmons dans le cas des plasmons de surface^[61,66–69]), qui n'est pas forcément à négliger. Le groupe de Link exploitent ces modes plasmons silencieux de nanostructures d'or fortement couplées en chaînes, afin d'obtenir un transport d'énergie à l'échelle du micromètre. Choquette démontre cependant qu'il existe des modes collectifs pour lesquels le rayonnement émis est diminué de deux ordres de grandeurs malgré leur caractères super-radiant, ainsi qu'une méthode permettant de commuter d'un comportement super-radiant à sub-radiant grâce à l'útilisation d'un champ externe convenablement désaccordé ^[68].



Figure 14: a) Corrélation entre les modes propres dipolaires plasmoniques et la symétrie d'un trimer, obtenus par la théorie d'hybridation des plasmons. Exemples de résonances plasmons d'un trimère d'or de symétrie de différentes symétrie. Les courbes rouges et bleus diffèrent par la polarisation du champ incident (une orthogonal l'autre normale) [65]. La résonance plasmonique principale s'est élargie dans le cas du $D \propto h$ et s'est décalée vers le rouge.

En plus de ces résonances plasmoniques « classiques », ces structures présentent des résonances Fano intéressantes qui pourraient aboutir à des applications utiles notamment dans l'imagerie de champ proche, pour des guides d'ondes de haute qualité, l'amélioration du contraste en imagerie ou encore la réalisation de biocapteurs ^[70,71]. Les propriétés plasmoniques diffèrent donc fortement d'une structure à l'autre, et se révèlent être un domaine d'étude complexe faisant l'objet de nombreuses attentions ces dernières années. L'un des problèmes les plus en vue ces dernières années étant comment configurer ces particules entre elles afin de produire l'exaltation de champ proche la plus forte possible. Sur

ce genre de structures plus complexes, les modèles analytiques fournissent rarement des solutions, contrairement à la modélisation numérique, telle que la méthode des éléments finis utilisée durant ma thèse explicitée dans le chapitre **4**.

Ces propriétés optiques des métaux nobles peuvent être utilisées afin d'exalter le signal de diffusion Raman de molécules uniques, soit directement en contact avec la molécule à étudier (SERS) soit associées aux techniques de champ proche précédemment citées.

3)-d) Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)

Outre la résonance, une autre façon de surmonter les problèmes du Raman classique est d'appliquer ce principe d'exaltation plasmonique aux molécules présentant un signal de diffusion Raman trop faible pour être détecté. La diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS) consiste à utiliser la forte exaltation du champ local pouvant exister au niveau d'une surface métallique (grâce aux plasmons de surface) afin d'exalter le signal Raman d'une molécule en contact ou dans le champ proche de cette surface.

Une expérience menée séparément en 1974 par Fleischmann^[72], puis en 1977 par les deux groupes d'Albrecht et Creighton^[77], et de Jeanmaire et Van Duyne (qui utilisa le premier l'acronyme SERS et est souvent considéré comme son découvreur)^[73–76], consistant en l'immersion dans de la pyridine d'une électrode d'argent rendue rugueuse par voie électrochimique (Fig.15), montra l'implication du substrat métallique dans l'exaltation de l'intensité du signal Raman, par rapport aux spectres de pyridine pure. Ils clarifièrent le degré d'exaltation du signal Raman et proposèrent des mécanismes d'exaltation basés respectivement sur un effet électromagnétique et sur un effet chimique (transfert de charge).

Le paramètre définissant le mieux le SERS reste **son facteur d'exaltation (FE)** ^[8,78]. Sa définition la plus stricte est qu'elle caractérise l'exaltation obtenue par rapport à ce qui serait obtenu en condition « classique » pour la même molécule. Tout comme l'intensité Raman moyenne classique, l'intensité SERS pour un mode vibrationnel donné devrait pouvoir être exprimée proportionnellement à l'intensité du laser et à la section efficace Raman, mais affectée en plus de ce facteur d'exaltation.



Figure 15: Schéma de principe de diffusion SERS d'une molécule de bipyridine déposée sur un substrat SERS d'or et rugueux; La longueur d'onde d'excitation correspond à la fréquence v_0 , et la molécule diffuse inélastiquement à la fréquence $v_0 \pm v_{vib}$. Les plasmons de l'or sont représentés en rouge.

Comme l'avaient défini les groupes de Van Duyne et d'Albrecht, le facteur d'exaltation est séparé en deux contributions principales :

➢ une partie d'exaltation électromagnétique F_{EM}, qui est la principale composante de l'exaltation SERS. Elle s'appuie sur la forte exaltation du champ local, due au couplage des champs EM incident et Raman avec le substrat SERS, provoquant la résonance de ses plasmons de surface. Elle dépend donc fortement de la distance entre la molécule diffusante et le substrat métallique (typiquement inférieure à 10nm). Ce facteur se décompose en deux facteurs multiplicatifs ^[78]:

$$F_{EM} = |F_0(\omega)|^2 |F_R(\omega_R)|^2 = \left|\frac{E_{loc}(\omega)}{E_0(\omega)}\right|^2 \left|\frac{E_{loc}(\omega_R)}{E_0(\omega_R)}\right|^2 \sim \left|\frac{E_{loc}(\omega)}{E_0(\omega)}\right|^4$$
I-47

Avec $F_0(\omega)$ celui attribué au champ incident, et $F_R(\omega_R)$ celui attribué au champ Raman réémis, les deux étant influencé par l'exaltation du champ proche E_{loc} .

Une partie d'exaltation chimique. La plupart du temps, la molécule est en fait directement adsorbée sur la surface, via la formation d'un lien chimique avec le métal. Ce contact se manifeste par un changement de la distribution de charge électronique de l'état fondamental donnant lieu à une modification de la polarisabilité. Cette effet, souvent sujet à controverse, a une importance moindre par rapport à l'exaltation électromagnétique et ne sera pas plus détaillé ici. Plus les particules métalliques sont agrégées (ou plus la surface est rugueuse) plus les plasmons sont localisés et plus l'exaltation est efficace. Le facteur d'exaltation pour une surface rugueuse métallique comparé à un substrat de verre est de l'ordre de 10^{6} - 10^{7} , et de 10^{12} avec effets de résonance.

Dans notre cas de molécule unique (*Single Molecule* SERS, SM-SERS), il est possible de définir un facteur d'exaltation de molécule unique (SMEF pour *Single Molecule Exaltation Factor*) représentant l'exaltation SERS à certaines positions spécifiques du substrat. Le FE SERS moyen du substrat peut donc en théorie être déduit par intégration du SMEF en chaque point. En considérant la polarisation incidente (PI), la configuration de la détection (CD, soit en rétrodiffusion, vers l'avant ou à 90°, angle solide de détection), la position de la molécule (r) et son orientation (OM), la longueur d'onde d'excitation ω_L , l'indice de réfraction du milieu environnant n_M , ce facteur « ponctuel » peut s'exprimer de la façon suivante ^[8]:

$$SMEF = \frac{d\sigma_{SERS}/d\Omega}{d\sigma_{RS}/d\Omega} = \frac{\frac{dP_{SERS}}{d\Omega} (PI, CD, r, OM, \omega_L, n_M)}{\frac{dP_{RS}}{d\Omega} (CD)}$$
I-48

Où $d\sigma_{SERS}/d\Omega$ et $d\sigma_{RS}/d\Omega$ sont respectivement les sections efficaces différentielles absolues du SERS et de la diffusion Raman classique. Le sigle *P* exprime la puissance différentielle de diffusion Raman correspondante. Le premier facteur d'exaltation important (~10¹⁴) pour la détection de la diffusion Raman de molécules uniques a été reporté en 1997 ^[79,80]. De nombreuses études et applications ont suivi en SM-SERS, dont la détection de signaux Raman obtenus grâce à une puissance d'excitation de l'ordre du nanowatt ^[81–85].

Ces processus SERS dépendent donc de nombreux paramètres dont les caractéristiques de l'excitation, la configuration de la détection, le type de substrat SERS, des propriétés d'adsorption ou encore des propriétés intrinsèques de la molécule. Tous ces paramètres conduisent à des valeurs d'exaltation très différentes dans la littérature, allant du facteur 10 aux ordres de grandeur colossaux de 10¹⁵.

Bien que l'un des challenges principaux actuels dans le domaine soit la difficulté expérimentale associée à la fabrication de nanostructures SERS reproductibles, le SERS (et la plasmonique en général) est un sujet très en vogue ces dernières années, une recherche Google Scholar sur le sujet suffisant à recenser plusieurs dizaines de milliers de publications.

La théorie et l'influence du SERS sur les intensités Raman sont régulièrement revues ^[86]. Lombardie et Birke appliquent les règles de sélection afin de montrer que le spectre SERS peut varier considérablement avec la longueur d'onde d'excitation, en fonction de la résonance plasmon ou du transfert de charge excité. Etchegoin et Le Ru rapportent l'évolution du rapport Stokes-AntiStokes de signaux SERS en fonction de la température ^[87]. De nombreuses études ont été faites : sur les matériaux carbonés (dont les travaux de Reich et Tong nous intéressent particulièrement dans le cadre de cette thèse) ^[88–93], afin de comprendre les propriétés plasmoniques de structures ^[94–97], ou encore en chimie de surface où la sensibilité des spectres vibrationnels à l'environnement révèle comment la molécule interagit avec les surfaces considérées.

3)-e) Tip-Enhanced Raman Scattering (TERS)

Avec le SERS, l'intensité de l'exaltation du champ électromagnétique n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface, rendant difficile certaines mesures. Les différentes formes, tailles et la rugosité des particules et clusters résultent en de fortes variations de l'exaltation du champ et donc du signal de diffusion Raman. De plus comme évoqué dans la partie sur les microscopies en champ proche, le SNOM a rapidement rencontré certaines limites, d'autant plus pour des molécules uniques. En 1985 Wessel proposa déjà un procédé assurant une exaltation du champ constante le long d'une surface, grâce à l'utilisation d'une seule nanoparticule métallique ^[98], la surface rugueuse étant remplacée par une pointe métallique. A la fin des années 1990, l'idée d'utiliser les propriétés plasmoniques des métaux nobles dans le visible apparaît. Le TERS nait alors, rendant ainsi possible l'analyse quantitative de surface, ce dont le SERS est incapable. Les premiers résultats sur le sujet sont publiés en 2000 par plusieurs groupes : Stöckle et Zenobi ^[99], Anderson ^[100], Hayazawa et Kawata ^[101]. L'équipe d'Hartschuh et Novotny a également beaucoup développé cette technique à partir de 2003 ^[102–104].

Plusieurs effets sont alors combinés : l'effet d'exaltation plasmonique (présent en SERS) vient s'ajouter à l'effet de pointe déjà présent avec le type de pointe à courbure nanométrique utilisé pour le SNOM, l'AFM ou le STM.



Figure 16: Principe du TERS: une pointe AFM métallisée (or ou argent) est éclairée par un faisceau incident. L'association de la résonance plasmon et de l'effet de pointe crée une exaltation du champ local à l'apex de la pointe, permettant d'amplifier le signal de diffusion Raman de l'échantillon (monocouche ici, graphène par exemple)

L'effet de pointe (parfois appelé par analogie effet paratonnerre) est un effet purement géométrique dû à une accumulation de charge sur une zone très restreinte (par exemple l'extrémité d'une pointe AFM, environ 20 à 50 nm de rayon de courbure). Il dépend donc de la capacité du matériau à délocaliser ses charges et sera, bien que présent sur tous les matériaux, plus important dans le cas des métaux. L'exaltation est souvent optimisée pour un champ électrique d'excitation parallèle à l'axe principal de la pointe (polarisation p) ^[105] : les électrons libres du métal vont alors être confinés à l'apex, contrairement à une polarisation s pour laquelle les électrons sont entrainés sur les côté de la pointe. Elle dépend fortement de plusieurs paramètres comme les propriétés électriques du matériau, la taille ou la forme de la pointe ^[106]. Bien que la reproductibilité reste une difficulté, de nombreuses méthodes sont utilisées pour fabriquer les pointes TERS [105,107], les plus souvent utilisées étant le dépôt métallique par évaporation thermique ou la gravure électrochimique d'or ou d'argent à partir de pointe AFM commerciales basiques. Des modèles théoriques ont été développés afin d'étudier l'effet de confinement de différents types de pointes (en particulier l'exaltation associée de la diffusion d'une seule molécule ou d'un nanotube de carbone isolé par exemple ^[105,108]). Les équations de Maxwell ou d'Helmholtz sont résolues analytiquement (*Multiple* Multipole Method MMP) ou numériquement (Finite Difference Time Domain FDTD^[109] ou Elements Finis FEM pour les plus connus ^[110]). Ces modèles montrent notamment que la forme de la pointe va avoir une influence importante sur la résonance plasmonique du métal la recouvrant, de petits changements pouvant amener à des décalages parfois importants. Il est alors capital de choisir une pointe dont la résonance plasmonique concorde avec la longueur

d'onde d'excitation et l'échantillon utilisés, ce qui reste aujourd'hui encore un gros challenge pour la production de pointe TERS.

Si les équipes de Zenobi et de Kawata ont déjà observé une exaltation chimique lors d'expériences sur des fullerènes ^[99], des bases azotées ^[111], et de la rhodamine 6G ^[101] (respectivement), le principal facteur d'exaltation reste en TERS tout comme en SERS l'effet électromagnétique. Soit E_{loc} le champ électrique local exalté et E_0 le champ électrique d'excitation. L'exaltation du signal Raman en TERS est alors en $(E/E_0)^4$, principalement localisée à l'apex de la pointe, situé à quelques nanomètres de l'échantillon. Bien que les clusters puissent généralement apporter une meilleure exaltation du champ, une nanoparticule unique peut également en fournir une exaltation conséquente. De plus, le TERS atteint une résolution spatiale très intéressante de l'ordre du rayon de courbure (environ 30 nm pour une pointe classique). Certains groupes s'intéressent encore à améliorer la résolution chimique de 1.7 nm lors d'analyses TERS-STM de nanotubes de carbone ^[112].

La distance séparant la pointe et l'échantillon étant de quelques nanomètres, un autre sujet important de recherche sur le TERS est la maitrise du positionnement de la pointe. Bien que le système originel et le plus répandu soit l'AFM, certains montages utilisent un STM (*Scanning Tunneling Microscope*) et le mode *Shear Force*. Le STM semble offrir une précision accrue en comparaison d'un système AFM ^[113], mais nécessite que le substrat soit métallisé, rendant impossible l'analyse de certains échantillons. Le mode *Shear Force* quant à lui ne nécessite pas l'utilisation d'un laser pour le positionnement de la pointe, mais se base comme son nom l'indique sur les forces que cette dernière subit et leur influence sur l'amplitude de vibration d'un diapason électriquement excité. Cette méthode permet alors de s'affranchir du risque de noyer le signal de diffusion dans le signal optique du laser utilisé en AFM.

En fonction de l'échantillon à analyser, il est important de faire attention au type de configuration TERS que l'on souhaite utiliser. Deux modes existent : en transmission (le plus employé actuellement), et en réflexion. Le mode en transmission nécessite un microscope inversé, une forte ouverture numérique, et une illumination (ainsi qu'une collection) généralement venant du dessous de l'échantillon. Une polarisation radiale permet d'obtenir le meilleur effet de pointe, et de réduire le signal de fond car les champs électriques correspondent mieux à la forme de la pointe, comme démontré par Kataura et Kawata sur des nanotubes de carbone mono-paroi ^[114]. Dans ce cas le faisceau laser est très focalisé

(jusqu'environ 300 nm), et le champ proche est privilégié. Le mode en réflexion possède au contraire des objectifs à ouverture numérique faible, et une illumination sur le côté. La meilleure exaltation a lieu pour un champ électrique incident parallèle à l'axe de la pointe, permettant un meilleur confinement du champ et donc une meilleure contribution du champ proche ^[115]. Cette configuration est plus facile à mettre en place et permet l'analyse d'échantillons opaques ou épais (impossibles à étudier en transmission). Cependant la résolution obtenue est moins bonne que celle du mode en transmission. Un troisième mode moins usité existe, consistant en l'utilisation d'un miroir parabolique afin de concentrer le faisceau laser sur l'échantillon ^[116].

Le TERS a déjà montré son efficacité pour la détection de molécules uniques ^[117–120] (SM-TERS), se montrant supérieur au SERS. Des fluctuations de spectres (en intensité, de légers décalages en nombre d'onde, ou la forme des raies) ont souvent été observées, donnant des informations sur la molécule (son orientation, ou une déformation de sa structure) [117,119,121-^{124]}. Pettinger présente dans une publication des signaux SM-TERS ne présentant pas ces fluctuations, et a attribué ce phénomène au fait qu'il y avait probablement moins de 5 molécules en observation^[125]. Les conditions environnementales (humidité, température, propreté etc...) ont aussi une influence sur les signaux de molécules uniques obtenus et doivent être prises en compte. Le TERS promet de nombreuses applications en analyses chimiques ^[130] et en bio-analyses ^[126–128] (comme le séquençage de nucleo-bases ADN ^[129], l'étude de molécules biologiques ou de bactéries). Wickramasinghe, Chaigneau, Picardi et Ossikovski en proposent une version améliorée en combinant un système TERS classique avec un faisceau de stimulation confocal et un faisceau de pompage (TERS Stimulé), et reportent dans une publication récente un gain stimulé de 10⁹ du signal Raman d'une monocouche de thiol azobenzene auto-assemblés ^[131]. Le rapport signal sur bruit serait également trois fois meilleur que dans le cas du TERS classique ^[132,133].

3)-f) Shell-isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Scattering (SHINERS)

Le TERS permet de contourner certains problèmes du SERS (principalement le problème d'homogénéité et de reproductibilité des surfaces). Cependant il présente également ses propres défauts. Le signal total de la diffusion Raman de la zone de la pointe (20 à 50 nm) reste relativement faible, limitant souvent les études à des molécules possédant de grandes sections efficaces. De plus, la mise en place du TERS reste compliquée et chère. L'équipe de Li et de Tian (Université de Xiamen), remplace la pointe TERS par une monocouche de nanoparticules d'or répartie sur la surface, chacune d'entre elles étant recouvertes d'une enveloppe très fine de silice ou d'alumine ^[134]. Chaque particule métallique agit alors comme une pointe TERS, permettant de multiplier le signal collecté de 3 ordres de grandeurs par rapport au TERS classique. De plus, l'enveloppe (chimiquement inerte) protège la molécule à sonder de tout effet de contact (adsorption) avec l'or, permettant l'étude de plus de matériaux ^[134–136]. Cette technique nommée SHINERS en 2010, entre le SERS et le TERS, se rapproche beaucoup de la méthode utilisée pendant ma thèse. La principale différence réside dans le fait que nous n'utilisions pas de monocouche autour de nos nanoparticules d'or. De plus celles-ci sont déposées de façon similaires mais manipulées par AFM de sorte à construire la structure plasmonique désirée, et ainsi d'accorder les modes plasmoniques et leurs résonances. Développée par nos collègues de l'institut Pprime de Poitiers, une autre technique s'approchant du SHINERS consiste à recouvrir l'intégralité d'une surface, sur laquelle repose un assemblage de nanoparticules d'argent, par une couche d'alumine, évitant une oxydation trop rapide de l'argent.



Figure 17: Principe du SHINERS comparé aux autres méthodes d'exaltation. a) Nanoparticules d'or (NP) dénudées (mode contact); b) NP recouvertes d'une coque métallique (contact); c) TERS; d) SHINERS; e) et f) Images MEB et MET de nanoparticules d'or recouvertes d'enveloppes d'alumine ou de silice de différentes épaisseurs. Figure directement issue de la publication de Li ^[134].

4) Description quantique des phénomènes d'interaction en champ proche

Dans cette partie, nous allons donner une analyse quantique des phénomènes en champ proche mis en jeu dans ma thèse, semblables aux SERS et au TERS, où le système est composé d'une molécule unique *A*, d'une particule métallique *M*, et du rayonnement électromagnétique *Rem*. Cette partie reprend une partie du travail effectué par Victor Le Nader durant sa thèse ^[13] et des cours donnés au Collège de France par Claude Cohen-Tannoudji, notamment sur l'année 1974-1975 ^[19]. J.M. Vigoureux s'est également intéressé à ce genre de phénomènes, mais principalement pour de la diffusion élastique. Ces travaux concernant la déformation atomique (moments dipolaires et quadripolaires, polarisabilité statique) induite par la présence proche (ou par adsorption) d'une surface métallique remontent à 1984 ^[137–139]

Lors de l'approche quantique décrite dans la partie I, la diffusion Raman est explicitée pour un seul système (une particule/molécule). Regardons maintenant ce qu'il se passe dans le cas de deux systèmes simples interagissant en champ proche.



Figure 18: Schéma du système en interaction champ proche. Molécule A et particules métallique M séparés d'une distance R, et rayonnement EM

L'hamiltonien total de ce système s'écrit de la façon suivante :

$$H_{tot} = H_A + H_M + H_{rayonnement} + H_{interaction}^{AR_{EM}} + H_{interaction}^{MR_{EM}} + H_{interaction}^{AM}$$

où H_A et H_M sont les hamiltoniens « intra-atomiques » (relatifs à chaque particule), $H_{rayonnement}$ celui du rayonnement électromagnétique incident, $H_{interaction}^{AR_{EM}}$ et $H_{interaction}^{MR_{EM}}$ les hamiltoniens d'interaction du rayonnement EM avec chacune des particules A et M.

Tous ces hamiltoniens sont identiques à ceux décrits dans la partie I-b) de ce chapitre lors de la description de la théorie des perturbations (champ lointain).

Le terme $H_{interaction}^{AM}$ vient en revanche se rajouter aux précédents et représente l'interaction molécule-métal entre les deux particules, et témoigne donc de l'effet de champ proche rencontré dans cette situation. Cependant en réalité, l'interaction entre les particules ne se limite pas uniquement à cet hamiltonien : **la lumière peut également jouer le rôle de** « **coupleur » indirect entre la molécule et la particule métallique**, influence qui n'est pas traduite ici. Afin de prendre en compte ce rapport « inter-corpuscules », un changement de repère dans l'espace des énergies est fait via une transformation unitaire faisant apparaître une partie « d'auto-énergie » (ε_A et ε_M , ne dépendent que des variables atomiques correspondant à chaque particule), et deux termes transcrivant l'interaction des deux particules par l'intermédiaire du champ $\widehat{D}_A \widehat{E}(\widehat{R}_A)$ et $\widehat{D}_M \widehat{E}(\widehat{R}_M)$. Cette transformation unitaire s'écrit :

$$\hat{S}H_{tot}\hat{S}^{\dagger} = \underbrace{H_A + H_M + H_{rayonnement} + \varepsilon_A + \varepsilon_M}_{= H_0} + \underbrace{\hat{D}_A \hat{E}(\hat{R}_A) + \hat{D}_M \hat{E}(\hat{R}_M)}_{+ V}$$
I-50

 \widehat{D}_A et \widehat{D}_M étant les moments dipolaires de chaque particule, et $\widehat{E}(\widehat{R}_A)$ et $\widehat{E}(\widehat{R}_M)$ les champs électriques de l'ancienne représentation retranchés des champs électrostatiques instantanés crées aux points \widehat{R}_A et \widehat{R}_M (cf. Fig18). Dans ce cas, l'interaction se fait par échange de photons et un retard peut alors apparaître avec la distance R séparant les deux sous-systèmes A et M.

I-49

Supposons la particule métallique M dans un état excité et la molécule A à son état fondamental. Dans cette configuration champ proche, le photon a plusieurs possibilités d'interaction après son émission, dont les principales sont présentées Figure 19:



Figure 19: Différentes voies possibles pour un photon émis par une particule M initialement excitée (symbole *) en champ proche : (α) émission spontanée de M, A restant passif ; (β) émission et réabsorption du photon par M, qui passe par un état intermédiaire k, A restant passif ; (γ) transfert d'un photon virtuel émis par M (qui se désexcite) et réabsorption de celui-ci par A (qui s'excite)

Seul le processus (γ) décrit un couplage entre A et M, lors duquel M se désexcite par l'émission d'un photon virtuel, « parcourant la distance R », qui est réabsorbé après un certain temps par A (excité à son tour). Ce processus est donc, tout comme la diffusion, un processus d'ordre 2, et son opérateur d'évolution dépend d'un premier hamiltonien de perturbation $V_{t1} = -\hat{D}_M \hat{E}(\hat{R}_M)$ (lorsque M émet un photon) et d'un second $V_{t2} = -\hat{D}_A \hat{E}(\hat{R}_A)$ (lorsque A l'absorbe). Le premier correspond à une émission (seul le terme de création a_l^{\dagger} est pris en compte dans $\hat{E}(\hat{R}_M)$) alors que le second ne comporte que le terme d'annihilation a_l dans $\hat{E}(\hat{R}_A)$ (absorption). Plus la distance R séparant A et M est faible, plus ce processus (γ) devient prépondérant en comparaison des deux autres (α et β). Les processus de type β sont indépendants de R et représentent l'auto-énergie de A et de M. Des règles de sélection à partir de diagrammes de Feynman permettent de développer l'amplitude de transition de ce genre de processus. Dans la partie *Interaction entre 2 atomes neutres par échange de photons-Effets de retard* de son cours de 1974-1975 ^[19], Cohen-Tannoudji développe l'amplitude de transition de second ordre associée :

$$S_{fi}^{(2)} = \left(\frac{e}{i\hbar}\right)^2 \iint dt_1 dt_2 e^{i\frac{E_f t_2}{\hbar}} e^{-i\frac{E_i t_1}{\hbar}} \left(\sum_{a,i} \hat{r}_{a,i}\right)_{f_A^* i_A} \left(\sum_{\mu,j} \hat{r}_{\mu,j}\right)_{f_M i_M^*} D_{ij}^F$$
I-51

où :

$$\begin{pmatrix} \left(\sum_{\mu,j} \hat{r}_{\mu,j}\right)_{f_{M}i_{M}^{*}} = \langle f_{M}, i_{A} | \Sigma_{\mu,j} \hat{r}_{\mu,j} | i_{M}^{*}, i_{A} \rangle \\ \left(\sum_{a,i} \hat{r}_{a,i}\right)_{f_{A}^{*}i_{A}} = \langle f_{M}, f_{A}^{*} | \Sigma_{a,i} \hat{r}_{a,i} | f_{M}, i_{A} \rangle \\ D_{ij}^{F} = -\frac{1}{2} \frac{i\hbar c}{\mathcal{E}_{0}(2\pi)^{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_{0} e^{-ick_{0}(t_{2}-t_{1})} e^{ik_{0}R} h_{ij}^{F}(k_{0}, R) \\ h_{ij}^{F}(k_{0}, R) = |k_{0}|^{3} \left[\frac{1}{|k_{0}|R} \left(\delta_{ij} - \frac{R_{i}R_{j}}{R^{2}} \right) + \frac{i}{|k_{0}|^{2}R^{2}} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_{i}R_{j}}{R^{2}} \right) - \frac{1}{|k_{0}|^{3}R^{3}} \left(\delta_{ij} - \frac{3R_{i}R_{j}}{R^{2}} \right) \end{pmatrix}$$

Avec D_{ij}^F le propagateur de Feynman simplifiant la description de la propagation des photons virtuels entre les atomes (entre M et A). Ce terme contient le déphasage e^{ik_0R} correspondant au temps de transfert de M vers A du photon virtuel $\hbar ck_0$. Les termes de polarisabilité $(\sum_{\mu,j} \hat{r}_{\mu,j})$ et $(\sum_{a,i} \hat{r}_{a,i})$ apparaissent également pour les deux particules, expliquant pourquoi l'exaltation de la diffusion Raman est possible par ce biais en champ proche.

Dans un premier temps, considérons le processus de diffusion champ proche décrit par la **Figure 20**. Le métal M est excité par un champ électromagnétique extérieur, dont la longueur d'onde est proche de la résonance de ses plasmons de surface (en vert). La molécule A est suffisamment proche de M pour que les deux sous-systèmes puissent interagir en champ proche. Ainsi M se désexcite en échangeant un photon virtuel avec A. La molécule peut alors vibrer et diffuser inélastiquement un photon associé à l'un de ses modes de vibration (en rouge). Ces conditions sont équivalentes à ce que l'on pourrait trouver en TERS (un à cinq nanomètres de distance entre la molécule et le métal de la pointe).



Figure 20: Schéma semblable aux phénomènes ayant lieu en TERS : Interaction du métal M et de la molécule A par échange d'un photon virtuel de M vers A. M est excité via ses plasmons de surface par un photon extérieur j. Le métal se désexcite ensuite en t₂ en émettant un photon virtuel qui est réabsorbé en t₃ par A. Les modes de vibrations alors excités de A lui permettent de diffuser en t₄ un photon *l* à une longueur d'onde différente.

Nous sommes donc ici dans un processus du quatrième ordre dont l'amplitude de transition s'écrit :

$$S_{fi}^{(4)} = -2i\alpha \frac{e^2}{\pi} \delta_{(E_{fA+\hbar\omega_l} - E_{iM} - \hbar\omega_j)}^{(T)} \alpha_M \alpha_A \int dk_0 \left[\frac{sin\left(c(k_A - k_0)\frac{t}{2}\right)}{k_A - k_0} \right]^2 e^{ik_0 R} h_{IJ}^F(k_{0,R})$$
I-53

Avec :

$$\begin{cases} \hbar ck_{a} = E_{kM} - E_{iM} \sim E_{kA} - E_{fA} \\ \alpha_{A} = \lim_{\eta \to 0} \sum_{kA} \frac{(\sum_{\alpha,i} r_{a,i})_{f_{A}k_{A}} (\sum_{a,i} r_{a,i})_{k_{A}i_{A}}}{E_{fA} + \hbar \omega_{l} + i\eta - E_{kA} + i\hbar \frac{\Gamma_{A}}{2}} \\ \alpha_{M} = \lim_{\eta \to 0} \sum_{kM} \frac{(\sum_{\mu,j} r_{\mu,j})_{f_{M}k_{M}} (\sum_{\mu,j} r_{\mu,j})_{k_{M}i_{M}}}{E_{iM} + \hbar \omega_{j} + i\eta - E_{kM} + i\hbar \frac{\Gamma_{M}}{2}} \end{cases}$$

i, k et f se référant respectivement à l'état initial, intermédiaire, et final, du métal M ou de la molécule A, α_M et α_A étant leur polarisabilité. De par sa nature métallique, la particule M voit ses niveaux d'énergie former un continuum, faisant apparaitre un terme de résonance i $\hbar \Gamma_{\rm M}/2$ lorsque l'énergie du photon incident $\hbar \omega_i$ est proche de celle de ses résonances plasmons. Elle est alors très facilement excitable et la durée de vie relativement longue de ses états excités lui permet d'échanger un photon vers la molécule A. Une résonance supplémentaire peut encore apparaître au niveau de la molécule A si l'énergie du l'excitant de celle de transition photon est proche sa électronique (i $\hbar \Gamma_A/2$ rajouté au dénominateur). Nous retrouvons également le terme de déphasage rappelant l'importance de la distance inter-particule.

A présent, rapprochons encore ces deux sous-systèmes A et M (**cas du SERS**). Jusqu'ici et contrairement au métal, la très faible durée de vie d'excitation des niveaux intermédiaires de la molécule mis en jeu dans ce genre de processus (type Raman) lui donnait une probabilité très faible d'échanger à son tour un photon virtuel avec le métal. Or comme vu précédemment, plus les deux particules sont proches l'une de l'autre, plus elles sont susceptibles d'interagir l'une avec l'autre. Plaçons-nous alors dans le cas où la molécule A est suffisamment proche de M afin de lui transmettre un photon virtuel à l'une de ses fréquences de vibration, tel que montré dans la Figure 21.



Figure 21: Schéma semblable aux phénomènes ayant lieu en SERS : Interaction du métal M et de la molécule A par échange d'un photon virtuel de M vers A, puis d'un autre de A vers M. M est excité via ses plasmons de surface par un photon extérieur j. Le métal se désexcite ensuite en t_2 en émettant un photon virtuel qui est réabsorbé en t_3 par A. Les modes de vibrations alors excités et la distance quasi-nulle séparant les deux particules permettent à A de transmettre en t_4 un autre photon virtuel dont la longueur d'onde est caractéristique de sa vibration. Le métal excité à cette nouvelle fréquence peut alors diffuser un photon correspondant en t_6 .

Nous sommes dans ce cas dans un processus d'ordre 6 et la probabilité de transition d'un tel phénomène devient :

$$S_{fi}^{(6)} = -4\alpha^2 \frac{e^2}{(2\pi)^4} \delta_{(E_{fM+\hbar\omega_l-E_{iM}-\hbar\omega_j)}}^{(T)} \alpha_M \alpha_A \int \int dk_0 \left[\frac{\sin\left(c(k_A-k_0)\frac{t}{2}\right)}{k_A-k_0} \right]^2 e^{i(k_0+k_0')R} h_{IJ}^F(k_0,R) h_{mn}^F(k_0'R)$$

T 55

Avec les tenseurs de polarisabilité pour A et M:

$$\left(\begin{array}{c} \alpha_{A} = \lim_{\eta \to 0} \sum_{kA} \frac{\left(\sum_{\alpha,i} r_{a,i} \right)_{f_{A}k_{A}} \left(\sum_{\alpha,i} r_{a,i} \right)_{k_{A}i_{A}}}{E_{fA} + \hbar \omega_{l} + i\eta - E_{kA} + i\hbar \frac{\Gamma_{A}}{2}} \right) \\ \alpha_{M} = \lim_{\eta \to 0} \sum_{kM_{1}} \frac{\left(\sum_{\mu,j} r_{\mu,j} \right)_{f_{M}k_{M_{3}}} \left(\sum_{\mu,j} r_{\mu,j} \right)_{k_{M_{3}}k_{M_{2}}} \left(\sum_{\mu,j} r_{\mu,j} \right)_{k_{M_{2}}k_{M_{1}}} \left(\sum_{\mu,j} r_{\mu,j} \right)_{k_{M_{1}}i_{M}}}{\left(E_{fM} + \hbar \omega_{l} + i\eta - E_{kM_{3}} + i\hbar \frac{\Gamma_{M}}{2} \right) \times \left(E_{iM} + \hbar \omega_{j} + i\eta - ck_{0} - E_{kM_{2}} + i\hbar \frac{\Gamma_{M}}{2} \right) \right)} \\ \times \left(E_{iM} + \hbar \omega_{j} + i\eta - E_{kM_{1}} + i\hbar \frac{\Gamma_{M}}{2} \right) \right)$$
$h_{IJ}^F(k_0,R)$ étant la fonction de champ proche pour le premier photon virtuel, et $h_{mn}^F(k'_0R)$ celle pour le second.

Le métal passe par trois états intermédiaires présentant tous un terme de résonance. L'effet de résonance peut donc être amplifié par rapport au processus TERS, et en fonction de l'état y étant soumis certaines fréquences peuvent être plus amplifiées que d'autres lors de la diffusion, comme souvent constaté sur des spectres SERS en comparaison avec des spectres de Raman classique ^[140]. Tout comme dans le cas précédent, une résonance au niveau de la molécule est également possible. La résonance Raman a une forte influence sur l'intensité de la diffusion mais également sur les règles de sélection à la fois du Raman normal mais également du Raman exalté par effet plasmonique (type SERS-TERS)^[141].

Conclusion

Lors de ce premier chapitre, l'instrumentation et les principaux phénomènes qui nous ont été utiles durant ma thèse ont été décrits. Nous avons commencé par exposer le principe de l'AFM et ses différents modes de fonctionnement, principalement les modes *contact* et *tapping*. La diffusion Raman a été développée classiquement et quantiquement, phénomène issu de l'interaction dans le domaine du visible entre un champ électromagnétique et une molécule. La spectroscopie correspondante permet alors de sonder les niveaux vibrationnels de nombreux matériaux, donnant de nombreuses informations sur leur nature structurelle et chimique.

Cependant, elle présente certaines limitations : résolution spatiale et faible section efficace de diffusion. Différents moyens d'exaltation des signaux Raman ont alors été développés : la résonance Raman (champ lointain), ou l'exaltation plasmonique en champ proche SERS, TERS (grâce à l'utilisation de pointes AFM) et SHINERS. Chaque type d'exaltation rencontre ses propres de avantages, désavantages et applications ^[142]. Ils ont notamment permis d'ouvrir la voie pour l'étude de molécules uniques.

Dans les chapitres suivants de la thèse seront présentés des études approfondissant ces notions de résonance (chapitre 3, notamment l'impact de déformations sur la résonance de nanotubes

de carbones uniques), ainsi que l'influence des différentes structures d'or sur le spectre de molécules résonantes et non-résonantes, expérimentalement mais également par modélisation numérique (chapitre 4).

Références

- [1] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.
- [2] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* **1928**, *121*, 501–502.
- [3] G. S. Landsberg, L. I. Mandelstam, Z. Phys. 1928.
- [4] D. J. Gardiner, P. R. Graves, Eds., Practical Raman Spectroscopy, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1989.
- [5] R. Ossikovski, G. Picardi, G. Ndong, M. Chaigneau, *Comptes Rendus Phys.* 2012, 13, 837–852.
- [6] Adams Stratton Julius, *Electromagnetic Theory*, Mcgraw Hill Book Company, **1941**.
- [7] D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*, Wiley, **2002**.
- [8] E. C. L. Ru, P. G. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: And Related Plasmonic Effects*, Elsevier Science & Technology Books, **2009**.
- [9] S. Lefrant, J. P. Buisson, J. Y. Mevellec, M. Baibarac, I. Baltog, Opt. Mater. 2011, 33, 1410–1414.
- [10] S. Lefrant, J. P. Buisson, J. Y. Mevellec, F. Massuyeau, J. Wery, M. Baibarac, I. Baltog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2012, 554, 111–118.
- [11] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, Tech. Ing. 1999.
- [12] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes*, EDP Sciences, **2012**.
- [13] V. L. Nader, Approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée : résonance des plasmons de surface et effet de pointe, phdthesis, Université de Nantes, **2010**.
- [14] G. Placzek, *Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt*, Akad. Verlag-Ges., **1934**.
- [15] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, *Photons et atomes: introduction à l'électrodynamique quantique*, EDP Sciences, **2001**.
- [16] G. Grynberg, A. Aspect, C. Fabre, Introduction aux lasers et à l'optique quantique, Ellipses, 1997.
- [17] J. Barriol, Éléments de mécanique quantique, Masson Et Cie, **1966**.
- [18] K. T. Hecht, in Quantum Mech., Springer New York, 2000, pp. 640–644.
- [19] C. Cohen-Tannoudji, 1974.
- [20] Mécanique quantique Tome 1, Hermann, n.d.
- [21] C. Hamaguchi, Basic Semiconductor Physics, Springer Science & Business Media, 2013.
- [22] P. Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [23] R. Loudon, Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci. 1963, 275, 218–232.
- [24] W. Hayes, R. Loudon, Scattering of Light by Crystals, Courier Corporation, 2012.
- [25] R. Loudon, J. Phys. 1965, 26, 677–683.
- [26] R. Loudon, Adv. Phys. 2001, 50, 813-864.
- [27] H. A. Kramers, W. Heisenberg, Z. Für Phys. 1925, 31, 681–708.
- [28] C. Thomsen, S. Reich, Phys. Rev. Lett. 2000, 85, 5214-5217.
- [29] C. Cohen-Tannoudji, S. Reynaud, J. Phys. B At. Mol. Phys. 1977, 10, 365.
- [30] G. S. Agarwal, S. S. Jha, J. Phys. B At. Mol. Phys. 1979, 12, 2655.
- [31] E. Abbe, Arch. Für Mikrosk. Anat. 1873, 9, 469–480.
- [32] L. R. F.R.S, Philos. Mag. Ser. 5 1879, 8, 261–274.
- [33] J. M. Vigoureux, Ann. Fond. Louis Broglie 2003, 28, 525-548.
- [34] J. M. Vigoureux, D. Courjon, Appl. Opt. 1992, 31, 3170.
- [35] L. Novotny, B. Hecht, Principles of Nano-Optics, Cambridge University Press, 2006.
- [36] B. Jacquier, *Nano-optique du solide (Traité EGEM, série optoélectronique)*, Lavoisier, **2012**.
- [37] E. Betzig, A. Lewis, A. Harootunian, M. Isaacson, E. Kratschmer, Biophys. J. 1986, 49, 269–279.
- [38] E. H. Synge, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 1928, 6, 356–362.
- [39] J. A. O'Keefe, J. Opt. Soc. Am. 1956, 46, 359.
- [40] E. A. Ash, G. Nicholls, *Nature* **1972**, *237*, 510–512.
- [41] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, Appl. Phys. Lett. 1984, 44, 651–653.

- [42] D. W. Pohl, Optical near-Field Scanning Microscope., 1984, EP0112401 (A1).
- [43] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 1982, 49, 57–61.
- [44] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, A. Muray, Ultramicroscopy 1984, 13, 227–231.
- [45] E. Betzig, A. Harootunian, A. Lewis, M. Isaacson, Appl. Opt. 1986, 25, 1890.
- [46] D. V. LABEKE, Microscopie Optique en Champ Proche, Ed. Techniques Ingénieur, n.d.
- [47] D. Courjon, C. Bainier, *Le champ proche optique.: Théorie et applications*, Springer Science & Business Media, **2001**.
- [48] J. Grausem, B. Humbert, M. Spajer, D. Courjon, A. Burneau, J. Oswalt, *J. Raman Spectrosc.* **1999**, *30*, 833–840.
- [49] *Mater. Werkst.* **1972**, *3*, 111–111.
- [50] C. F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley, 1983.
- [51] M. Born, E. Wolf, A. B. Bhatia, *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light*, Cambridge University Press, **1999**.
- [52] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* **1972**, *6*, 4370–4379.
- [53] R. H. Ritchie, Phys. Rev. 1957, 106, 874–881.
- [54] B. Hecht, H. Bielefeldt, L. Novotny, Y. Inouye, D. W. Pohl, Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 1889–1892.
- [55] D.-Y. Wu, X.-M. Liu, S. Duan, X. Xu, B. Ren, S.-H. Lin, Z.-Q. Tian, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 4195– 4204.
- [56] U. C. Fischer, D. W. Pohl, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 458–461.
- [57] W. A. Murray, W. L. Barnes, Adv. Mater. 2007, 19, 3771–3782.
- [58] X.-Y. S. Qing Zhang, Appl. Phys. Lett. 2010, 97, 261107–261107–3.
- [59] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 7238–7248.
- [60] R.-L. Chern, X.-X. Liu, C.-C. Chang, Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys. 2007, 76, 016609.
- [61] R. H. Dicke, Phys. Rev. 1954, 93, 99–110.
- [62] H. Xu, M. Käll, Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 246802.
- [63] G. Sun, J. B. Khurgin, A. Bratkovsky, Phys. Rev. B 2011, 84, 045415.
- [64] L. S. Slaughter, B. A. Willingham, W.-S. Chang, M. H. Chester, N. Ogden, S. Link, Nano Lett. 2012, 12, 3967–3972.
- [65] L. Chuntonov, G. Haran, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 19488–19495.
- [66] R. G. DeVoe, R. G. Brewer, Phys. Rev. Lett. 1996, 76, 2049–2052.
- [67] A. Crubellier, S. Liberman, D. Pavolini, P. Pillet, J. Phys. B At. Mol. Phys. 1985, 18, 3811.
- [68] J. J. Choquette, K.-P. Marzlin, B. C. Sanders, *Phys. Rev. A* 2010, *82*, DOI 10.1103/PhysRevA.82.023827.
- [69] L. Novotny, J. Opt. Soc. Am. A 1997, 14, 105–113.
- [70] B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, C. T. Chong, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 707–715.
- [71] Z.-K. Zhou, X.-N. Peng, Z.-J. Yang, Z.-S. Zhang, M. Li, X.-R. Su, Q. Zhang, X. Shan, Q.-Q. Wang, Z. Zhang, Nano Lett. 2011, 11, 49–55.
- [72] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, Chem. Phys. Lett. 1974, 26, 163–166.
- [73] A. J. McQuillan, Notes Rec. R. Soc. 2009, 63, 105–109.
- [74] D. L. Jeanmaire, R. P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 1977, 84, 1–20.
- [75] C. L. Haynes, C. R. Yonzon, X. Zhang, R. P. Van Duyne, J. Raman Spectrosc. 2005, 36, 471–484.
- [76] R. P. Van Duyne, in *Chem. Biochem. Appl. Lasers* (Ed.: C.B. MOORE), Academic Press, **1979**, pp. 101–185.
- [77] M. G. Albrecht, J. A. Creighton, J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 5215–5217.
- [78] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin, J. Phys. Chem. C 2007, 111, 13794–13803.
- [79] S. Nie, S. R. Emory, *Science* **1997**, *275*, 1102–1106.
- [80] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* 1997, 78, 1667–1670.
- [81] E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, Annu. Rev. Phys. Chem. 2012, 63, 65-87.
- [82] E. C. Le Ru, J. Grand, I. Sow, W. R. C. Somerville, P. G. Etchegoin, M. Treguer-Delapierre, G. Charron, N. Félidj, G. Lévi, J. Aubard, *Nano Lett.* 2011, 11, 5013–5019.

- [83] E. J. Blackie, E. C. L. Ru, P. G. Etchegoin, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 14466–14472.
- [84] B. L. Darby, P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP 2014, 16, 23895–23899.
- [85] A. B. Zrimsek, A.-I. Henry, R. P. Van Duyne, J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 3206–3210.
- [86] Y. S. Yamamoto, Y. Ozaki, T. Itoh, J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev. 2014, 21, 81–104.
- [87] R. C. Maher, L. F. Cohen, J. C. Gallop, E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 6797–6803.
- [88] W. Xu, J. Xiao, Y. Chen, Y. Chen, X. Ling, J. Zhang, Adv. Mater. 2013, 25, 928–933.
- [89] S. Heeg, R. Fernandez-Garcia, A. Oikonomou, F. Schedin, R. Narula, S. A. Maier, A. Vijayaraghavan, S. Reich, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 301–308.
- [90] P. Wang, D. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, Chem. Phys. Lett. 2013, 556, 146–150.
- [91] F. Schedin, E. Lidorikis, A. Lombardo, V. G. Kravets, A. K. Geim, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, A. C. Ferrari, J. Mol. Struct. 2013, 1040, 213–215.
- [92] S. Heeg, A. Oikonomou, R. Fernandez-Garcia, C. Lehmann, S. A. Maier, A. Vijayaraghavan, S. Reich, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1762–1768.
- [93] L. Tong, Z. Li, T. Zhu, H. Xu, Z. Liu, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 7119–7123.
- [94] K. Kim, D. Shin, K. L. Kim, K. S. Shin, Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 3747.
- [95] S. L. Kleinman, B. Sharma, M. G. Blaber, A.-I. Henry, N. Valley, R. G. Freeman, M. J. Natan, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 301–308.
- [96] H. Wei, F. Hao, Y. Huang, W. Wang, P. Nordlander, H. Xu, Nano Lett. 2008, 8, 2497–2502.
- [97] K. L. Wustholz, A.-I. Henry, J. M. McMahon, R. G. Freeman, N. Valley, M. E. Piotti, M. J. Natan, G.
- C. Schatz, R. P. V. Duyne, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 10903–10910.
- [98] J. Wessel, J. Opt. Soc. Am. B 1985, 2, 1538.
- [99] R. M. Stöckle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, Chem. Phys. Lett. 2000, 318, 131–136.
- [100] M. S. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 3130–3132.
- [101] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, S. Kawata, Opt. Commun. 2000, 183, 333–336.
- [102] A. Hartschuh, N. Anderson, L. Novotny, J. Microsc. 2003, 210, 234–240.
- [103] A. Hartschuh, Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci. 2004, 362, 807–819.
- [104] A. Hartschuh, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 8178–8191.
- [105] E. Bailo, V. Deckert, Chem. Soc. Rev. 2008, 37, 921–930.
- [106] B. Pettinger, K. F. Domke, D. Zhang, G. Picardi, R. Schuster, Surf. Sci. 2009, 603, 1335–1341.
- [107] Y. H. Li, C. H. Xu, M. Han, Adv. Mater. Res. 2013, 643, 195–198.
- [108] A. Hartschuh, E. J. Sánchez, X. S. Xie, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* 2003, *90*, 095503.
- [109] J. T. K. II, E. J. Sánchez, X. S. Xie, J. Chem. Phys. 2002, 116, 10895–10901.
- [110] M. Micic, N. Klymyshyn, Y. D. Suh, H. P. Lu, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 1574–1584.
- [111] H. Watanabe, Y. Ishida, N. Hayazawa, Y. Inouye, S. Kawata, *Phys. Rev. B* 2004, 69, 155418.
- [112] C. Chen, N. Hayazawa, S. Kawata, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, DOI 10.1038/ncomms4312.
- [113] G. Picardi, Q. Nguyen, J. Schreiber, R. Ossikovski, Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2007, 40, 197–201.
- [114] Y. Saito, N. Hayazawa, H. Kataura, T. Murakami, K. Tsukagoshi, Y. Inouye, S. Kawata, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *410*, 136–141.
- [115] M. Motohashi, N. Hayazawa, A. Tarun, S. Kawata, J. Appl. Phys. 2008, 103, 034309.
- [116] B.-S. Yeo, J. Stadler, T. Schmid, R. Zenobi, W. Zhang, Chem. Phys. Lett. 2009, 472, 1–13.
- [117] M. D. Sonntag, D. Chulhai, T. Seideman, L. Jensen, R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 17187–17192.
- [118] B. Pettinger, P. Schambach, C. J. Villagómez, N. Scott, Annu. Rev. Phys. Chem. 2012, 63, 379– 399.
- [119] T. Yano, T. Ichimura, S. Kuwahara, F. H'Dhili, K. Uetsuki, Y. Okuno, P. Verma, S. Kawata, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, DOI 10.1038/ncomms3592.
- [120] Y. Okuno, Y. Saito, S. Kawata, P. Verma, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 216101.
- [121] C. C. Neacsu, J. Dreyer, N. Behr, M. B. Raschke, *Phys. Rev. B* 2006, *73*, 193406.
- [122] J. Steidtner, B. Pettinger, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 236101.
- [123] C. C. Neacsu, S. Berweger, M. B. Raschke, NanoBiotechnology 2009, 3, 172–196.
- [124] C. C. Neacsu, J. Dreyer, N. Behr, M. B. Raschke, Phys. Rev. B 2007, 75, 236402.

- [125] K. F. Domke, D. Zhang, B. Pettinger, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14721–14727.
- [126] P. Hermann, A. Hermelink, V. Lausch, G. Holland, L. Möller, N. Bannert, D. Naumann, *Analyst* **2011**, *136*, 1148–1152.
- [127] B. Pettinger, in Adv. Electrochem. Sci. Eng. (Eds.: R.C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowski, P.N. Ross), Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 377–418.
- [128] R. Treffer, R. Böhme, T. Deckert-Gaudig, K. Lau, S. Tiede, X. Lin, V. Deckert, *Biochem. Soc. Trans.* **2012**, *40*, 609–614.
- [129] K. F. Domke, D. Zhang, B. Pettinger, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6708–6709.
- [130] T. Schmid, L. Opilik, C. Blum, R. Zenobi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5940–5954.
- [131] H. K. Wickramasinghe, M. Chaigneau, R. Yasukuni, G. Picardi, R. Ossikovski, ACS Nano 2014, 8, 3421–3426.
- [132] G. Picardi, M. Chaigneau, R. Ossikovski, C. Licitra, G. Delapierre, *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 1407–1412.
- [133] J. Stadler, T. Schmid, L. Opilik, P. Kuhn, P. S. Dittrich, R. Zenobi, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 509–515.
- [134] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, et al., *Nature* **2010**, *464*, 392–395.
- [135] J. R. Anema, J.-F. Li, Z.-L. Yang, B. Ren, Z.-Q. Tian, Annu. Rev. Anal. Chem. Palo Alto Calif 2011, 4, 129–150.
- [136] X.-D. Tian, B.-J. Liu, J.-F. Li, Z.-L. Yang, B. Ren, Z.-Q. Tian, J. Raman Spectrosc. 2013, 44, 994– 998.
- [137] P. Grossel, D. van Labeke, J. M. Vigoureux, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *104*, 311–314.
- [138] D. van Labeke, P. Grossel, J. M. Vigoureux, Chem. Phys. Lett. 1984, 109, 598–602.
- [139] J.-M. Vigoureux, P. Grossel, D. Van Labeke, C. Girard, *Phys. Rev. A* 1987, *35*, 1493–1502.
- [140] D. J. Masiello, G. C. Schatz, *Phys. Rev. A* **2008**, *78*, 042505.
- [141] H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. D. Fatti, F. Vallée, J. Chem. Phys. 2001, 115, 3444–3447.
- [142] H. Kim, K. M. Kosuda, R. P. Van Duyne, P. C. Stair, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4820–4844.
- [143] J. M. McMahon, A.-I. Henry, K. L. Wustholz, M. J. Natan, R. G. Freeman, R. P. V. Duyne, G. C. Schatz, Anal. Bioanal. Chem. 2009, 394, 1819–1825.

Chapitre 2

Couplage AFM-Raman, Description Expérimentale et Traitement de données

Sommaire

I)	D	escription du dispositif expérimental	. 73
1))	Microscopes à force atomique (AFM)	. 73
	>	Dispositif AFM JPK NanoWizard	. 73
	>	Dispositif NT MDT NTEGRA	. 75
	>	Manipulation de nano-objets	. 77
2))	Spectromètres Raman	. 79
3))	Description du couplage AFM-Raman	. 83
	>	Problèmes techniques rencontrés	. 84
	>	Protocole expérimental de mise en œuvre d'une mesure par couplage AFM/Raman	. 86
II)	Ρ	réparation des échantillons	. 88
1))	Synthèse de Nanoparticules d'or	. 88
2))	Préparation des Nanotubes de Carbone	. 89
III)		Précautions expérimentales	. 91
	>	Pollution des spectres Raman	. 91
	>	Contrôle des conditions expérimentales	. 92
	>	Procédure de repérage image par image d'un nano-objet	. 94
IV)		Traitement BPSS des spectres de diffusion Raman	. 96

Ce chapitre 2 est consacré à la description du dispositif instrumental. Nous détaillerons les particularités des AFM et spectromètres Raman à notre disposition, puis du couplage AFM/Raman et de ses spécificités. Les problèmes rencontrés et les solutions que nous avons pu leur appliquer seront exposés. La méthode de préparation des échantillons sera évoquée ainsi que les différentes précautions expérimentales. Cette partie est particulièrement destinée à transmettre nos connaissances acquises au reste de l'équipe et aux prochains doctorants qui auront à travailler sur ces appareillages et ce type d'expérience. Enfin, le traitement de nos spectres n'étant pas commun, le programme BPSS, que nous avons utilisé pour analyser nos cartographies de diffusion Raman de nano-objets, sera brièvement présenté.

I) Description du dispositif expérimental

1) Microscopes à force atomique (AFM)

Plusieurs microscopes AFM sont à notre disposition à l'IMN, dont deux ont été utilisés pendant ma thèse : un JPK NanoWizard et un NT MDT NTEGRA. Dans cette partie nous allons décrire les spécificités de chacun, ainsi que leurs avantages et inconvénients à l'aide de quelques exemples.



Figure 1: Photos des deux AFM utilisés pendant ma thèse: à gauche le JPK Nanowizard, à droite le NT MDT NTEGRA

> Dispositif AFM JPK NanoWizard

Le JPK NanoWizard est un AFM dont le microscope optique est inversé (cf. figure 2).La tête AFM est située au-dessus de l'échantillon tandis que le microscope optique se retrouve lui en dessous.



Figure 2: schéma de principe et photo de l'AFM et de l'objectif du microscope optique. Ce dernier est inversé par rapport à la pointe AFM et se situe sous l'échantillon

L'avantage premier de ce système, et non négligeable étant donné le but de cette thèse, est tout d'abord une meilleure visualisation optique de l'échantillon. La configuration du microscope permet d'éviter nombre d'obstacles présents dans la tête AFM et d'avoir une vision claire de la surface à l'échelle micrométrique. Il est alors plus facile de se repérer et de positionner correctement la pointe à l'endroit souhaité. Une tourelle permet de choisir entre trois objectifs Nikon x10, x40, x60.L'entreprise JPK se concentrant sur les applications biologiques, il est possible de travailler à l'air ou en liquide. Le balayage se fait par déplacement de la pointe et non de l'échantillon, rendant ce système AFM très stable. Il fournit notamment une très bonne résolution des images AFM, et une haute vitesse de balayage.

Cependant les échantillons analysés sont limités puisque seuls **des substrats transparents** peuvent être utilisés, toute surface opaque ou diffusante rendant le repérage et le positionnement de la pointe sur l'échantillon impossible. Afin de soutenir et protéger l'échantillon dans cette configuration en transmission, des lamelles couvre-objet en verre sont utilisées. Ces lamelles altèrent les rayons obliquent qui les traversent et donc aussi le stigmatisme du système optique. Plus l'ouverture numérique est grande, plus ce phénomène est important et plus l'image est dégradée, ce qui limite l'utilisation de certains objectifs. De plus, ce microscope est couteux et sa configuration inversée rend ce microscope très volumineux. Nous avons alors choisi un autre AFM à coupler avec notre spectromètre Raman, le NT MDT NTEGRA.

Dispositif NT MDT NTEGRA

Moins cher, le dispositif NTEGRA est un AFM très ouvert et plus petit que le JPK (Fig.2). Il est alors plus facilement adaptable en fonction des besoins. L'objectif d'origine est situé cette foisau-dessus de l'échantillon et de la pointe contrairement au cas précédent (cf. Fig.2). La déflection du levier est détectée par le système de détection grâce à l'utilisation d'un laser semi-conducteur (830 nm) passant à travers l'objectif.



Figure 3: Schéma de principe et photo du positionnement "upright" de l'objectif de l'AFM NT MDT

La sonde AFM est localisée sous un objectif Mitutoyo x100 de grande ouverture numérique (ON=0,7), de distance de travail 6 mm. Il permet de visualiser l'échantillon avec une résolution limitée de 0,4 µm. Celui-ci est fixé dans la tête de mesure et est donc difficilement remplaçable. Néanmoins, la structure de la tête AFM étant relativement simple, le faisceau optique rencontre peu d'obstacles et la vision de l'échantillon reste suffisante pour un positionnement précis de la pointe dans la plupart des situations. Il offre également une grande précision de focalisation du faisceau sur l'objet et l'apex de la pointe (meilleure conservation du point focale, réglable à l'aide d'un vis située à l'avant de la tête de mesure) ainsi qu'une bonne stabilité de l'ensemble. Il n'est en revanche pas possible dans cette configuration d'utiliser une tourelle (revolver) avec plusieurs objectifs, ce qui ne laisse pas la possibilité d'adapter le champ de vision à la situation et à l'échantillon (en particulier pour des surfaces peu réfléchissantes, cf. Fig.4).



Figure 4: Images optiques prises avec a) le JPK objectif x10 b) le NTMDT objectif x80. Les leviers AFM sont visibles dans les deux cas, cachant une partie de l'échantillon et renvoyant fortement la lumière à cause du fort grossissement de l'objectif dans le cas du NT MDT. La luminosité de l'image a également été augmentée sur l'image de droite.

Le zoom étant alors déjà trop fort pour un repérage préalable, nous avons adapté un objectif Mitutoyo x20 sur un trépied indépendant fabriqué à l'atelier du laboratoire de sorte à ce qu'il corresponde aux dimensions du support de platine de l'AFM (cf. Fig.5). Une procédure d'alignement de l'objectif avec le reste du trajet optique (notamment avec la caméra, limitant les allers retour nécessaires avec le x80) a été optimisée avec Jean-Yves Mevellec grâce à l'ajout de vis micrométriques. Elle doit néanmoins être régulièrement contrôlée suite aux nombreuses manipulations du trépied. Cet ajout, qui ne touche pas à la structure originelle du dispositif AFM et de son système optique, permet une meilleure visualisation de la surface, et donc un meilleur pré-repérage.



Figure 5: a) photo du trépied avec objectif Mitutoyo x20 placé sur la platine de l'AFM NTMDT; b) image optique prise avec l'objectif x20; c) image du même objet avec l'objectif x80, nous privant par son grossissement des détails alentours et rendant le repérage dans un premier temps plus difficile.

Les procédures de mise en œuvre d'une mesure et du repérage sur un échantillon seront décrites ultérieurement respectivement *I*)*3*) et lors du *III*) *Précautions expérimentales*.

Manipulation de nano-objets

Les deux AFM permettent la nanomanipulation de nanoparticules via leur mode contact, et l'option « *lithographie* » de leur logiciel. Le déplacement de la pointe est réglable via le paramètre appelé « *Setpoint* » mesurant la force appliquée par celle-ci sur l'échantillon (mesure d'une déflection en mode « *contact* », et de l'oscillation du levier en mode intermittent « *tapping* »), ainsi que par le paramètre « Velocity » permettant d'adapter sa vitesse de déplacement aux circonstances. La trajectoire de la pointe est déterminée graphiquement sur les deux logiciels. Cependant le JPK offre la possibilité de la tracer directement à la souris, offrant plus de liberté que le NT MDT qui reste relativement rigide de ce point de vue (possibilité de tracer des droites, des cercles etc.. mais le tracé libre n'est pas disponible)(Fig.6). Le réglage du « *Setpoint* » est également moins intuitif, sa valeur étant à réadapter très régulièrement, là où le JPK se montre particulièrement répétable.



Figure 6: capture d'écran de la partie lithographie du logiciel a) JPK b) NT MDT

Avant chaque manipulation avec une nouvelle pointe, il est nécessaire de s'assurer que les valeurs de *Setpoint* et de vitesse de déplacement sont bien adaptées à la situation. Les valeurs de référence (ayant fonctionnées le plus souvent) **pour le JPK sont respectivement de 0,2 µm/s et de 1 V**. Avec le NTMDT en mode de lithographie «Setpoint », la valeur de *Setpoint* **doit être inférieure à la valeur du paramètre** *Action* : par exemple *Setpoint* = -1 nA et *Action* = 2 nA, avec une vitesse de pointe de 0.5 µm/s. Le mouvement du levier dans toutes les trois directions de l'espace est assuré par un tube piézoélectrique. Sa position verticale courante (en Z) est disponible sur les deux logiciels et est à vérifier régulièrement de sorte à

s'assurer que la pointe reste bien en contact avec la surface de l'échantillon pendant l'intégralité de la nanomanipulation. Des valeurs inadaptées amènent souvent une dégradation soit de la pointe soit de l'échantillon. Il est également possible sur le logiciel du JPK de réduire la plage de mouvement en Z du piezo afin de diminuer le bruit électronique et d'optimiser la résolution verticale en Z des images.



Figure 7: Exemples de nanomanipulations avec les deux AFM; a) Déplacement d'une bille avec le NT MDT. Les fils observés sont des nanotubes de carbone. La flèche noire représente le trajet de la pointe AFM en contact ; b) 3 images successives de manipulation de nanoparticules d'or avec le JPK, plus rapide et plus répétable. La croix a servi à faire la lettre I d'IMN

Si la microscopie AFM et la nanomanipulation seules sont recherchées, alors le JPK est le système le plus adapté tant en terme d'imagerie que de nanomanipulation. Les équipes d'Achim Hartschuh du LMU à Munich et de François Guillaume de l'ISM de Bordeaux possèdent des très bons dispositifs AFM/Raman de configuration inversée (à des fins d'imagerie de nano-objets et de TERS). Toutefois nous souhaitons être capable de repérer, imager, manipuler, et analyser la diffusion Raman de nano-objets qui ne sont pas systématiquement déposés sur des substrats transparents. Cette configuration ne pourra pas répondre à l'ensemble de nos projets. Le NT MDT NTEGRA « *Upright* » est tout de même très bon dans ces domaines et présente les avantages d'être ouvert et de permettre un couplage direct avec le spectromètre Raman. De plus le déplacement de la platine-échantillon, et non de la pointe, offre deux types de « balayage » particulièrement utiles une fois l'AFM couplé au spectromètre:

- un premier mode **permettant une mesure Raman simultanée à la mesure topographique AFM**, grâce au bon alignement du laser « Raman » avec l'objectif Mitutoyo et la pointe AFM. un second mode autorisant le laser à être balayé seul autour de la pointe immobile grâce à un miroir (appelé « scanner ») en amont de la tête de mesure AFM et de l'objectif Mitutoyo.

Ces options seront plus détaillées lors de la partie I3) sur le couplage AFM/Raman et le protocole de mise en œuvre d'une mesure. Les AFM JPK et NTMDT se trouvent donc être complémentaires et ont tous deux été utilisés en fonction des besoins rencontrés durant ma thèse.

2) Spectromètres Raman

Notre parc de spectromètres Raman est constitué d'un **Renishaw inVia dispersif, d'un HORIBA Jobin Yvon T64000**, d'un Bruker à Transformée de Fourier (FT) de longueur d'onde située dans le proche infrarouge (1064 nm), et d'un LabRAM HR fonctionnant dans l'UV. Le Raman FT est plus précis en ce qui concerne la position des raies, et rapide lors des acquisitions grâce à l'utilisation d'un interféromètre de Michelson à la place d'un réseau et au calcul des spectres par transformée de Fourier d'interférogrammes. Cependant sa résolution spatiale est moins bonne que celle du spectromètre dispersif, et il se limite au proche infrarouge alors que nous souhaitons travailler dans le visible. Pour ces raisons, seuls le Renishaw et le T64000, ont été exploités lors de ma thèse.

Le Renishaw et le T64000 possèdent chacun un certain not	mbre de sources d'excitation :
--	--------------------------------

Spectromètre	Longueur d'onde	Type de sources
Raman		
Renishaw	457, 488, 514 nm	Argon
	633nm	Hélium/Néon
	785nm	Diode laser
T64000	368 nm	Argon proche UV
	458, 488, 514 nm	Argon
	532, 561 nm	Semi-conducteur solide
	594 nm	Semi-conducteur solide
	647, 676 nm	Krypton
	700 à 1000 nm	Titane-Saphir
	(pas de 5 ou 10 nm)	

Cet aspect **multi-longueurs d'onde** à notre disposition nous est indispensable si l'on souhaite exploiter les phénomènes de résonance décrits lors du premier chapitre grâce à des balayages en longueurs d'onde de spectres de résonance. Il nous a permis de nous adapter aux différentes contraintes que nous avons pu rencontrer durant ces trois ans.

Les éléments le long du chemin optique sont également différents. Lors d'études de molécules uniques, la puissance du laser d'excitation doit être maitrisée afin de ne pas dégrader l'échantillon, d'autant plus en condition d'exaltation. Des **filtres** densité sur le parcours du laser réduisent sa puissance avant qu'il ne soit focalisé sur l'échantillon. Des filtres interférentiels (ou pré-monochromateurs) suppriment les raies parasites au voisinage de la raie laser excitatrice. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon par un microscope via l'objectif souhaité. Le microscope optique du dispositif Renishaw est équipé des objectifs Olympus x5, x20, x50 et x100, celui du dispositif T64000 d'Olympus x10, x20, x50, et x100. La partie rétrodiffusée des processus élastiques et inélastiques est collectée par ce même objectif du microscope couplé au spectromètre.

La diffusion Rayleigh étant supérieure de plusieurs ordres de grandeur à la diffusion Raman, il est nécessaire de la supprimer. Le T64000 utilise des **filtres Notch**, qui sont des filtres coupe-bande holographiques transmettant la diffusion inélastique Raman mais réfléchissant la diffusion Rayleigh. La plupart des filtres Notch coupe entre -100 et 100 cm⁻¹ de part et d'autre de la Rayleigh. Le spectromètre Renishaw est quant à lui équipé de filtres **Edge**, des filtres passe-haut en longueur d'onde, qui suppriment tout signal Raman AntiStokes et le signal Raman Stokes dont le nombre d'onde se situe en dessous de 100 cm⁻¹. Il est donc impossible, contrairement au T64000, d'analyser l'échantillon sur sa diffusion Anti-Stokes (négative en nombre d'onde sur les appareils). Ces filtres sont des systèmes interférentiels et sont adaptés à chaque longueur d'onde de travail.

Afin de faire des études en polarisation, des polariseurs (lame demi-onde $\lambda/2$) pour le faisceau incident et analyseurs pour le faisceau diffusé peuvent être insérés.

Un diaphragme appelé **trou confocal** et situé après le filtre Notch, permet de localiser spatialement la lumière. En spectroscopie Raman, le plan focal objet de l'objectif est généralement placé sur la partie de l'échantillon que l'on souhaite voir diffuser. Cependant le laser l'éclaire également sur des zones plus profondes qui vont alors également diffuser leurs informations (des spectres de fond ou d'autres raies superflues issues du substrat ou d'autres molécules vont apparaitre). Lorsque le trou est complètement ouvert, tous ces rayons passent. Plus il sera fermé, plus il sera sélectif sur les rayons émergeant hors du plan focal qu'il laissera passer (utile pour l'étude d'échantillon multicouches par exemple). Le volume analysé est réduit et la résolution axiale améliorée^[1–3] (cf. Figure 8). L'émission de fluorescence est également amoindrie. La microscopie confocale présente néanmoins le défaut de réduire l'intensité reçue, et nécessite donc des temps d'acquisitions plus longs. Sur le spectromètre T64000, la taille du trou confocal peut varier entre 0 et 1000µm. Elle n'est en contrepartie pas réglable sur le Renishaw.



Figure 8: Effet de la présence du trou confocal sur la détection. Sans trou confocal, tous les rayons passent, même ceux issus du substrat qui ne nous intéressent pas voir polluent le signal des objets diffusants à la surface; Avec le trou confocal, les rayons verts issus du substrat sont arrêtés avant d'arriver au détecteur. Seule la diffusion Raman rouge des objets à analyser sont détectés

Des monochromateurs sont utilisés après le trou confocal afin de diviser le faisceau arrivant en isolant des radiations idéalement monochromatiques de longueurs d'onde connues (par dispersion du faisceau pour un prisme, diffraction pour un réseau). Un monochromateur est composé d'une fente d'entrée (réglable sur le T64000, souvent ouverte à 100 μ m), située au point focal d'un collimateur en réflexion, généralement un miroir incurvé rendant les rayons lumineux tous parallèles pour que la diffraction puisse avoir lieu au niveau d'un réseau. Ce dernier est un ensemble de traits parallèles gravés permettant, par des interférences constructives et destructives, la décomposition en longueurs d'onde du faisceau lumineux suivant la loi :

$$n\sin(\Theta_r) + n\sin(\Theta_i) = m \frac{\lambda}{a}$$

avec*n* l'indice du milieu de propagation, Θ_i l'angle d'incidence, Θ_r l'angle de réflexion pour lequel une interférence constructive a lieu, *m* un nombre entier, λ la longueur d'onde incidente, et *a* le pas du réseau. Ce pas dépend du nombre de traits par millimètre : 1200 traits/mm, 1800 traits/mm et 2400 traits/mm sur le Renishaw, 600 traits/mm et 1800 traits/mm sur le T64000. Plus il y a de traits, plus le pas est faible, et meilleure sera **la résolution spectrale** (c'est-à-dire le pouvoir de séparation spectrale d'un spectromètre, ou encore l'intervalle spectrale élémentaire). Des réseaux basés sur la technologie de l'holographie (produisant moins de lumière parasite mais souvent d'efficacité moindre), constitués de 6000 traits/mm, sont en développement chez certains constructeurs^[4,5]. Une rotation de ce réseau déplace le faisceau sur un miroir de sortie, permettant de sélectionner la longueur d'onde désirée au niveau de la fente de sortie du monochromateur et sur le détecteur. Sur le T64000, il est possible de passer du mode « simple » au mode « triple » monochromateur : trois étages identiques placés en série, composés chacun de miroirs de focalisation et collimateurs ainsi que d'un réseau, et fonctionnant soit en configuration additive ou soustractive. En mode additif, les trois réseaux dispersent tour à tour le faisceau dans le but d'améliorer la résolution spectrale (0,07 meV^[6]) et le taux de réjection de la diffusion Rayleigh (utile pour les études et applications Raman nécessitant une analyse basses fréquences). En contrepartie, l'intensité détectée et la zone spectrale analysée (en nombre d'onde) seront plus faibles. En mode soustractif, le premier et le troisième étage dispersent le faisceau afin d'affaiblir la raie élastique, tandis que le second étage refocalise le faisceau. Nous perdons donc en résolution au profit d'une intensité plus grande par rapport au mode *additif*, et améliorons l'élimination de la Rayleigh par rapport au mode « simple ».

Le système de détection consiste en une caméra CCD (*Charge Coupled Device*, détecteur multicanal à transfert de charge) convertissant le faisceau lumineux en un signal électrique grâce à l'utilisation de semi-conducteurs disposés en pixels (lignes et colonnes). Les photons reçus sont convertis en paires électron-trou dans le semi-conducteur, et les électrons créés sont stockés dans chaque pixel (jouant le rôle de puits de potentiel). Ces charges sont ensuite transférées de pixel en pixel et transformées en tension. L'ordinateur enfin est aujourd'hui indispensable au système d'analyse. Il permet notamment de coordonner les mesures avec la vitesse de déplacement du réseau, de gérer les configurations des différents appareils sur le chemin optique et de faire un premier traitement des spectres obtenus.

Nos deux spectromètres Raman sont équipés d'une platine porte-échantillon motorisée en XYZ offrant la possibilité d'effectuer des cartographies (*mapping*), très importantes dans le cadre de notre étude (Fig.9). La résolution spatiale dépend de la focalisation du laser de type gaussien (environ 1 μ m, 500 μ m en confocal), du pas disponible (au minium 100 nm), ainsi que de l'objectif utilisé. Un objectif x100 donnera de meilleurs résultats qu'un x50. Le Jobin Yvon possède plus de longueurs d'onde que le Renishaw (notamment les 561 et 592 nm), et peut donc s'avérer très utile malgré l'absence de couplage AFM direct.



Figure 9: a) image topographique AFM d'un fagot comprenant peu de NTC (hauteur mesurée inférieure à 3 nm) obtenue en mode tapping et b) cartographie Raman correspondante après filtrage sur la bande G(cartographie brute sans traitement supplémentaire); L'image c) correspond à la superposition des deux images supérieures. L'analyse Raman a étéfaite avec le T64000 à 514 nm, avec l'objectif x100, un pas de 100 nm dans les deux directions, et une puissance d'environ 1 mW.

Etant donnée l'échelle d'observation nanométrique, un microscope AFM est très sensible à toutes sources de vibration extérieures. Le simple acte de parler engendre du bruit sur les images AFM. Pour cette raison nous avons placé notre couplage AFM/Raman sur une table optique anti-vibrations à coussins d'air (dont la pression interne est à vérifier régulièrement) bloquant la plupart des bruits environnants. Le logiciel du Renishaw et du NT MDT ont été mis à jour afin de prendre en compte l'ajout de l'AFM. Le faisceau incident est directement envoyé vers ce dernier grâce à un tube reliant les deux appareils et à un ensemble de miroir le projetant à travers la tête de mesure AFM sur l'échantillon (Fig.10). Afin de ne pas parasiter les mesures Raman lors de l'utilisation du laser 785nm, ni de perturber le réglage de la tête AFM, le laser de réglage du NTMDT, initialement à 830 nm, a été changé au profit d'un laser **à 1064 nm dans l'infrarouge**.



Figure 10: Schématisation (issue des manuels d'instructions respectifs des appareils)et photo du couplage AFM-Raman : a) partie AFM NTMDT ; M1 : miroir ; M2 : miroir directeur ; M3 : miroirs interchangeables, de différentes réflexions : 0% (pas de miroir, le laser ne tombe pas sur l'échantillon), 90%, 100%, et haute réflexion pour un laser supérieur à 633nm. b) partie spectromètre Raman Renishaw. La couleur bleue du faisceau représente le faisceau laser incident, tandis que le rouge représente le faisceau de diffusion de l'échantillon envoyé vers le détecteur du spectromètre.

Problèmes techniques rencontrés

Les caméras CCD équipant les spectromètres Raman sont nécessairement refroidies afin d'éliminer les électrons parasites, origines d'un bruit qui augmente fortement avec la température (double tous les 7°C). L'ensemble CCD est alors refroidi, soit en le disposant sous un dewar d'azote liquide, soit en utilisant un module Pelletier exigeant un courant d'air refroidissant sa face chaude. Le système Renishaw, équipé de ce module, utilisait initialement des ventilateurs qui génèrent des vibrations transmises à l'armature du spectromètre et à notre AFM via la table optique, ainsi que par le « tube » reliant les deux appareils. Les refroidissements des lasers placés sur cette même table sont également générateurs de bruits. Dans notre cas au début de nos expériences, d'importantes oscillations parasites pouvant atteindre 20nm étaient visibles sur les images AFM (Fig.11).



Figure 11: Capture d'écran des oscillations parasites visibles à l'AFM NTMDT sur une surface très plane et propre de silice, en utilisation "normale" du spectromètre Renishaw. Leur amplitude crête à crête apparente sur cette image AFM est de l'ordre de la vingtaine de nm. Elles empêchent la lecture AFM et la nanomanipulation (en particulier d'un NTC de seulement 1 nm de diamètre).

Dans le but d'imager ou de manipuler des nano-objets tels que des nanotubes de carbone individuels dont le diamètre n'excède pas les 2 nm, ces oscillations sont évidemment non tolérables. Après multiples retours avec les ingénieurs de Renishaw, différentes mesures ont été prises. Dans un premier temps, les ventilateurs des cartes électroniques du spectromètre ont été retirés par le constructeur (celui associé à la caméra CCD pouvant être éteint via le logiciel de traitement des spectres Raman). L'amplitude des oscillations a donc été en bonne partie réduite. Cependant quelques temps après, une panne importante est survenue, l'ensemble des cartes électroniques n'ayant pas supporté cette opération. Plusieurs mois sont passés avant que les cartes et l'alimentation du Renishaw ne puissent être changées. De nouveaux ventilateurs ont été installés sur des vis « tampons » réduisant la transmission des vibrations mécaniques au reste du spectromètre. Des interrupteurs ont été placés afin de pouvoir les éteindre temporairement au besoin, et le cache arrière de celui-ci a été modifié par l'ajout de grilles d'aérations favorisant le refroidissement naturel par convection de la carte mère et des composants électriques par flux d'air (Fig.12).

Ces modifications ont permis de réduire notablement l'amplitude des vibrations mécaniques perçues par la pointe AFM : les oscillations restantes dépassant rarement le nanomètre. La température à l'intérieur du spectromètre, contrôlée régulièrement pendant plusieurs heures d'utilisation et d'inactivité des ventilateurs, reste très raisonnable et n'endommagera plus les éléments internes du Renishaw.



Figure 12: Vue de l'arrière du spectromètre Renishaw après installation de l'interrupteur et des grilles d'aération

Protocole expérimental de mise en œuvre d'une mesure par couplage AFM/Raman

Avant toute manipulation, l'AFM et le spectromètre doivent évidemment être paramétrés. Seules les étapes spécifiques du couplage ou étant susceptibles de créer des dysfonctionnements seront détaillées dans cette partie.

- Il peut être utile dans un premier temps de s'occuper du réglage du spectromètre de façon indépendante: si le couplage avec l'AFM ne fonctionne pas lors du lancement d'une mesure, ce préréglage permettra d'éliminer certaines hypothèses du côté spectromètre. Le filtre Edge correspondant à la longueur d'onde doit être placé, et le réseau correctement réglé grâce à la bande à 520,5 cm⁻¹ d'un silicium de référence.
- La pointe AFM est ensuite mise en contact avec la surface de l'échantillon : alignement du laser IR de la tête AFM sur le cantilever, réglage de sa réflexion sur les photodiodes, ajustement de la fréquence de travail sur la résonance de la pointe, approche de l'échantillon vers la pointe. L'approche de la pointe AFM est également un bon moyen de trouver la surface rapidement sans se servir de la focalisation optique (x80), en particulier pour un échantillon transparent ou peu réfléchissant. Une fois l'approche terminée, nous pouvons directement observer l'image optique de l'échantillon via la caméra, dont luminosité peut être adaptée à la réflexion de l'échantillon via *Video Settings -> Camera Settings ->Exposure*.
- Le système optique de l'AFM assure différentes fonctions : pointer un laser sur le cantilever, se repérer sur la surface de l'échantillon, mais aussi contrôler l'approche et

le scan. Contrairement au JPK, le microscope optique n'est donc pas indépendant de la tête AFM (ce qui rend le couplage avec le laser du spectromètre plus stable). Ace stade, il est crucial de ne plus toucher au Focus (via la vis correspondante sur la tête AFM) tant que la boucle de rétroaction de l'AFM est active, sous peine de crasher à la fois la pointe et l'échantillon. Si la boucle de rétroaction est désactivée, et que l'on souhaite se repérer sur l'échantillon tout en ayant la pointe à distance (en modifiant le focus), le réglage du laser de la tête AFM sur les photodiodes (*Aiming*) et de la fréquence de travail du piezo sera à refaire avant d'approcher de nouveau la pointe. Nous pouvons ensuite passer au premier scan de vérification puis au repérage du nano-objet d'intérêt.

- Lors de mesures AFM, nous souhaitons que le levier suive un mouvement linéaire et précis. Or, les céramiques piézoélectriques sont fortement non linéaires, sensibles au vieillissement et sujettes à une forte hystérésis (d'où des images lors du retour de la pointe légèrement différentes de celles données par l'aller), ce qui affecte la qualité des images AFM. Ce défaut du piezo peut être corrigé en lui appliquant une tension non-linéaire, afin de provoquer un mouvement de balayage linéaire. Il existe sur le logiciel du NTMDT une option activable remplissant cette fonction de correction lors des scans, appelée option de correction non-linéaire (bouton *NL Cor*). Lors de simples sessions d'imagerie, il est donc utile de l'activer. Cependant pour tout essai de manipulation, cette option est à désactiver pendant les étapes d'imagerie. En effet celui-ci crée un « décalage » par rapport à la réalité suffisant pour être dans le flou et passer à côté de nos objets lors des manipulations.
- L'étape primordiale du couplage est ensuite la focalisation et l'alignement du laser du spectromètre Renishaw avec la pointe AFM. L'analyse peut être effectuée soit par l'échantillon (mode « Scanner », avec l'aide du miroir interchangeable M3 de la figure 9 à adapter aux situations), soit par le laser appelé mode « Miroir ». Lors de ce dernier et lorsque la pointe est en contact avec l'échantillon, un balayage point par point du laser incident Raman par le miroir directeur de l'AFM (miroir M2 sur la figure 10) fait apparaître un point intense sur la cartographie Raman. Ce signal correspond à la pointe AFM faite en silicium, dont la raie à 520,5 nm nous permet à la fois de vérifier le bon réglage du spectromètre (c'est-à-dire lorsque celui-ci sera basculé en mode « AFM » au niveau de la sélection du réseau sur le logiciel du Renishaw), mais également d'aligner notre excitation laser sur la pointe, au centre de la caméra et du système optique de l'AFM. Le laser peut en effet être bougé grâce

au miroir M2, via la souris et la sélection de l'icône dans l'onglet « Scanning ». Une fois cet alignement laser-pointe obtenu, il est possible de passer au mode *Scanner*. **Celui-ci ne faisant bouger que l'échantillon, la configuration du laser avec la pointe ne changera pas**. Il est possible cependant qu'une dérive apparaisse avec le temps et il est bon de vérifier de temps à autre le bon ajustement du laser avec la pointe.

Enfin bien que le logiciel NT MDT permette de sélectionner les zones spectrales utiles (cf. procédure d'ajustement de la détection en annexe), le signal du silicium de la pointe peut être gênant lors de cartographies Raman. Après s'être assuré que le laser est bien centré sur la caméra, il faut déplacer doucement la pointe vers le haut grâce aux vis de la tête AFM, puis repasser en mode *Mirror* : un nouveau balayage dans ce mode permettra d'évaluer la distance séparant le laser d'excitation et la pointe, et de déterminer si son signal gênera les futurs scans en couplage AFM/Raman. Un décalage contrôlé entre l'image AFM et la cartographie sera présent et sera à prendre en compte lors du réglage et du traitement ultérieur des cartographies, afin d'être sûr que le signal de diffusion détecté corresponde bien au nano-objet que l'on est en train de topographier. La procédure d'ajustement du signal avec la caméra CCD est décrite en Annexes.

II) Préparation des échantillons

1) Synthèse de Nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or utilisées durant ces trois ans ont été synthétisées directement au laboratoire à partir de sels d'or (acide chlorauriqueHAuCl₄) commerciaux à 99% de pureté, de chez Sigma Aldrich. La synthèse utilisée est celle de Turkevich^[7–12],consistant en la réaction entre de petites quantités d'acide chloraurique et de citrate de sodium, qui permet d'obtenir des nanoparticules d'or sphériques (sous forme colloïdale) mono-disperses de 10 à 20 nm de diamètre en solution aqueuse. Les ions citrates agissent en agent réducteur et stabilisateur de l'or. Le protocole initialement utilisé est celui décrit dans la thèse de Tahereh Makiabadi mettant en avant l'importance du goutte à goutte^[13]. Cependant les solutions colloïdales synthétisées n'avaient pas toujours la couleur rubis attendue, étaient parfois troubles, donnaient un mélange de nanoparticules de formes différentes (triangles, sphères, parallélépipèdes... cf. Fig.13), ou montraient une grande instabilité dans le temps. Des bains

d'huiles ont été utilisés afin de vérifier qu'il n'y avait pas de gradient de température, la verrerie nettoyée à la solution piranha, les proportions des réactifs et la vitesse du goutte à goutte modifiées. Cette méthode s'est avérée trop dépendante de l'état physique initiale du sel d'or utilisé (peut-être de son taux d'eau). Dans notre cas, il a été plus efficace de supprimer le goutte à goutte (de faire le mélange du citrate et du sel d'or à froid) puis de chauffer pendant 12 minutes jusqu'à ce que la solution devienne rouge, transparente et stable dans le temps. Les billes sont ensuite passées au bain ultrasons pendant quelques minutes (15-20 minutes), puis analysées en DLS (*Dynamic Light Scattering*)et au MET afin d'avoir une idée de leur taille et de leur taux d'agrégation.



Figure 13: photos MET d'une synthèse réussie rouge rubis (a) et d'une synthèse violette légèrement opaque ratée avec triangles et polygones (b)

2) Préparation des Nanotubes de Carbone

Les nanotubes ont aussi amenés à être manipulé avec la pointe AFM. Ils doivent donc répondre à un certains nombres de critères : de préférence supérieurs à 1 µm de longueur, de grande pureté (peu de carbone amorphe et de résidus métalliques de synthèse), bien dispersés afin d'éviter au maximum la présence de fagot et d'augmenter nos chances de trouver des tubes individuels. L'interaction entre le substrat et le NTC doit être suffisante pour que ce dernier soit manipulé sans risque de rupture.

Nous avons choisi des NTC HiPco (*High Pressure Carbon Monoxyde Conversion synthesis*) et des NTC Carbon Solutions dont la pureté est la plus élevée à notre disposition^[14] (supérieure à 90%, et contiennent moins de 10% de fer après purification). Ces tubes monoparois respectivement de petits (de 0,8 à 1,2 nm) et moyens (de 1 à 1,8 nm) diamètres sont ceux sur lesquels travaille notre équipe depuis plusieurs années et nous sont très bien

connus. Ils présentent également l'avantage d'avoir une résonance la plupart du temps située au voisinage de nos longueurs d'ondes dans le visible.

Nos nanotubes de carbone sont dispersés dans de l'eau. Pour mieux les disperser, nous avons également essayé d'utiliser du DMF (N,N-diméthylformamide) comme solvant, mais sa viscosité élevée « noie » la surface de SiO_2 et empêche la nano-manipulation des billes d'or et des nanotubes. Du SDBS (Sodium dodecylbenzenesulfonate) a aussi été utilisé comme surfactant afin d'essayer d'augmenter nos chances d'obtenir des nanotubes individuels. Cet essai eu lieu à une période où de nombreuses pollutions gênaient nos observations Raman (cf. la partie III sur les précautions expérimentales et les pollutions ci-dessous), en particulier à une excitation de 633 nm. De plus, le caractère tensioactif du SDBS nous empêche d'avoir une surface de substrat nette (avec laquelle la pointe AFM peut avoir une interaction constante), et pourrait éventuellement gêner nos nano-manipulations. Afin d'écarter tous signaux inutiles et de permettre la plus aisée des nano-manipulations, nous avons choisis des NTC« bruts » en poudre sans surfactant, auxquels nous avons fait subir plusieurs cycles de chauffage d'ATG (au minimum 2, jusqu'à ce qu'il n'y ait quasiment plus de perte de masse) de 0 à 800°C sous Argon, suivis par analyse thermogravimétrique (ATG). Ces cycles purifient les tubes par élimination du carbone amorphe restant, et permet de réparer quelques-uns de leurs défauts structurels^[15] (Figure 14).



Figure 14: Analyses ATG; à gauche: perte de masse de la poudre de NTC carbon solution (noir) et HiPCo (rouge) sur un cycle de chauffage; à droite: perte de masse d'une poudre de Carbon Solution sur 3 cycles successifs. La majorité de la perte se fait sur le premier cycle.

Ils sont ensuite mis dans de l'eau ultra-pure et passés aux bains à ultra-sons(US). La méthode Cup Horn (les ultrasons sont transmis à la solution aqueuse via un récipient rempli d'eau, à la façon d'un « bain-marie ») s'avère ici moins efficace que l'utilisation d'une pointe spéciale Carbone. La solution de NTC est en général passée trois fois à une amplitude de 20%, pendant 15 minutes par impulsions de 1 seconde. Si la dispersion a reposé pendant longtemps et/ou si les NTC sont mal dispersés, il est possible de faire plus de cycles. Il est cependant déconseillé de trop forcer le traitement US avec la pointe (trop fort, trop longtemps) car des dépôts anormaux ont parfois pu être constatés dans la solution (thèse en cours de Jean Bruno Mougel).La solution doit ensuite être prélevée avec une seringue aux endroits qui semblent les moins concentrés en tube, puis déposée en fine goutte sur le substrat (mica, silice ou silicium). Un microscope optique classique peut être employé si un recouvrement précis de gouttes doit être effectué.

III) Précautions expérimentales

La manipulation de nano-objets, peu courante dans la littérature aujourd'hui, reste une opération dont les complications ne sont pas exposées dans les publications. En réalité cette technique rencontre de nombreux obstacles sous conditions ambiantes dépendant de paramètres mécaniques, physiques, chimiques et environnementaux.

Pollution des spectres Raman

Si les structures plasmoniques permettent d'exalter de plusieurs ordres de grandeur la diffusion Raman de molécules uniques, elles amplifient également tous signaux se trouvant dans leur champ proche, et captent notamment ce qui se trouve dans l'air environnant. Il est important d'éviter de préparer ou de sortir les échantillons si des odeurs anormales sont présentes dans la pièce (chimiques, parfums ...cf. Fig.15). Les sources de pollution sont parfois « originales » : nous avons mis plusieurs semaines à trouver que les variations importantes de nos spectres étaient dues à des problèmes du système d'aération de la pièce, les siphons des climatiseurs étant mal équilibrés. Une fois ceux-ci remis dans une condition de fonctionnement correcte, nos spectres sont redevenus stables et interprétables. L'un de nos challenges étant de pouvoir travailler dans une pièce « classique », sans aller en salle blanche, il est donc important de contrôler la propreté de la pièce, les ventilations, et de façon globale de rendre la pièce « imperméable » autant que possible à toute intrusion de substances volatiles.



Figure 15: Exemple de pollution importante de l'échantillon. Le spectre bouge de façon non répétable de seconde en seconde et noie le signal du nanotube de carbone

Contrôle des conditions expérimentales

La mobilité des nanoparticules (NP) dépend fortement des interactions pointe-NP, surface-NP, de la vitesse et de la force d'appui de la pointe, de la forme et de la taille de la nanoparticule, de la présence de carbone amorphe ou de poussières, ainsi que des conditions environnementales. En particulier, l'humidité de la pièce peut augmenter jusqu'à plus de 80%RH en hiver, rendant impossible toute manipulation avec l'AFM sans prendre le risque d'endommager le système piézoélectrique (les constructeurs conseillent de travailler avec une humidité inférieure à 50%RH). De plus, un pont d'eau peut se créer sous air et température ambiante entre la pointe et l'échantillon, en particulier avec une bille d'or ^[16]. Lorsque l'humidité est trop élevée, les billes que nous tentons de manipuler restent systématiquement collées à la pointe, avec un risque important de redéposer poussières/billes/eau sur le NTC d'intérêt en imageant en mode tapping. Il est donc primordial de pouvoir contrôler le taux d'humidité des pièces dans lesquelles nous travaillons. Travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée avec un flux d'air n'était dans notre cas pas pratique voire impossible : la manipulation constante de l'AFM et les changements très réguliers des pointes, dus à leur dégradation lors de nano-manipulation, nous obligent à avoir un accès direct et facile à la tête de mesure AFM. De plus, le couplage avec le Raman aurait nécessité une installation compliquée, et le flux d'air aurait rajouté du bruit lors des mesures de topographie AFM, déjà bien perturbées par les oscillations parasites détaillées auparavant. Le meilleur compromis est

alors de contrôler ces paramètres environnementaux tels que l'humidité. Un déshumidificateur a été acheté, permettant de maintenir l'humidité généralement sous 40%RH.

Bien que cela n'ait pas été souvent utilisé durant ma thèse pour de ne pas alourdir les spectres Raman d'informations superflues, il peut être utile de recouvrir les nanoparticules d'or (AuNPs) ou la pointe d'une monocouche de groupes hydrophobiques (méthyl, -CH3) afin de minimiser ces effets de « trapping » des nanoparticules par la pointe ^[16].



Figure 16: Formation de pont d'eau capillaire entre la pointe et bille d'or d'une part, et la bille et le substrat d'autre part. Avec une bille hydrophobe, l'eau reste sous forme de couche sur la pointe et sur le substrat ^[16].

La taille du substrat se doit d'être raisonnable (18x18 mm ou inférieure de préférence), une taille plus grande étant plus difficile à adapter sur la platine de l'AFM NT MDT. Dans le même but de limiter les déplacements excessifs ou non nécessaires de platine, il est recommandé de centrer le plus possible les gouttes sur la lame. Une goutte sur l'extérieur du substrat ne pourra pas être observée au NT MDT, ou nécessite de refaire les réglages de l'AFM depuis le début, au risque d'abimer la surface ou/et le cantilever. Il est également important de choisir un substrat neutre, non chargé, très propre et très plat. Nous avons utilisé soit du mica soit des lames de silice SiO₂pure fines non borées. Le mica, bien que chargé localement, est en moyenne neutre et l'eau en surface y est très structurée ^[17]. Cependant ses modes de vibration aux longueurs d'onde du visible peuvent perturber l'interprétation des spectres Raman. La silice présente un fond à 514 nm moins perturbant que le signal Raman du mica. Les films d'eau y sont également beaucoup moins présents en dessous de 40%RH ^[18].

Les artéfacts, altérations des images AFM telles que dédoublements ou changements de la forme des objets dues à une détérioration permanente ou temporaire de la pointe, sont systématiques, inévitables et font partie intégrante de l'expérience (cf. Fig.7b, des artéfacts sont présents sur l'image de la croix, contrairement à l'image du logo IMN pour laquelle la

pointe a été nettoyée). Un passage d'imagerie en mode contact sur une zone éloignée (et de préférence large, sur 30 µm par exemple, à vitesse élevée si la surface n'est pas trop poussiéreuse) permet parfois de nettoyer la pointe et de s'en débarrasser provisoirement. Il est cependant inutile de chercher systématiquement à les supprimer au risque d'aggraver la situation. Il est simplement préférable de les prendre en compte lorsque l'on passe de l'imagerie à la nanomanipulation, et de garder une pointe AFM, de côté, dédiée uniquement à faire des images nettes de l'échantillon une fois les manipulations terminées. Ce changement de pointe, au premier abord pénible, s'avère avec l'habitude plus rapide que les tentatives souvent vaines de suppression des artéfacts. En dernier recours, si ces derniers s'avèrent trop importants et réellement gênants lors des manipulations, la seule solution est de remplacer directement le cantilever. **Etre capable de retrouver son nano-objet sur la surface de l'échantillon est alors indispensable**.

Procédure de repérage image par image d'un nano-objet

Que l'on soit sur le JPK ou sur le NT MDT, la procédure de repérage d'un nanotube de carbone préalablement trouvé est le même, et consiste en plusieurs étapes. Il est essentiel dans un premier temps de faire le tour de l'échantillon à l'optique afin d'en connaitre les principales caractéristiques à l'échelle micrométrique, puis de repérer optiquement les zones les plus adaptées au travail qui va suivre (choix de l'origine d'un repère). Les photos/images des principales poussières, des défauts de structure du substrat (pouvant aussi être générés grâce à une pointe diamant), de la forme des gouttes etc... doivent être sauvegardées.

L'échantillon doit toujours être placé sur les platines avec la même orientation. En effet les images des caméras des différents logiciels AFM ou Raman peuvent voir leurs axes X et Y inversés : une image AFM sera tournée de 90° par rapport à l'image optique donnée par la caméra de l'AFM, qui sera elle-même inversée selon l'axe Y à la caméra du spectromètre Raman Renishaw. Avoir choisi une disposition par défaut permet de ne pas être désorienté et de se situer sur l'échantillon malgré tous ces changements de repères.

Une fois le nanotube d'intérêt trouvé, une image AFM très large de la surface est enregistrée avec la pas le plus fin possible et la vitesse de balayage du cantilever la plus faible disponible, typiquement : une image de 90x90µm avec un pas de 22 nm en x et y (pour un nombre de pixels maximum sur l'image AFM de 4026x4026). Une telle image est suffisamment grande pour pouvoir repérer certains détails micrométriques également visibles sur l'image optique, et suffisamment résolue afin de pouvoir voir et situer avec précision les objets nanométriques

de la surface par rapport à ces repères micrométriques (en l'occurrence, un NTC individuel ou une structure d'or au micron près). En fonction des besoins, ces sauvegardes permettront de passer avec précision de l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique, et inversement.



Figure 17: Exemple de repère fait par AFM (gauche) visible avec une caméra optique pour objectif x100 (droite). L'enregistrement de la photo la rend assez flou. Cependant la vision directe de l'échantillon sur la caméra analogique est beaucoup plus nette et rend beaucoup mieux les couleurs.

De plus, certains détails sont susceptibles de donner des signaux de diffusion Raman qui peuvent être exploités afin de se repérer au sein même d'un mapping. Les agrégats de nanoparticules d'or notamment sont de très bons repères :les billes sont recouvertes de citrate jouant le rôle de stabilisateur dont le signal SERS est visible à 633nm uniquement^[19]. C'est également le cas des très gros fagots de NTC. La superposition de ces signaux très répétables avec l'image AFM correspondante est un outil utile permettant de s'assurer que les signaux de nanotubes de carbone détectés sont bien ceux des nanotubes repérés à l'AFM (cf. Figure 18).



Figure 18: Superposition d'une cartographie Raman (basée sur la bande G du carbone, avec un grand pas de 500 nm)et une image grossière de "champ large" montrant les plus gros repères. Les signaux Raman concordent parfaitement avec certains de ces objets micrométriques, dont les plus gros et réfléchissants seront visibles sur une l'image d'une caméra optique. A partir d'une telle superposition et d'image AFM plus petites et mieux résolues, nous pouvons retrouver un NTC individuel au micron près.

Un dispositif de microscopie en champ sombre est arrivé lors de ces derniers mois à l'IMN. Il n'a donc pas été très utilisé pendant la thèse. Il a été couplé au spectromètre T64000 et met en avant la diffusion élastique de lumière des billes d'or et permet de repérer plus facilement à l'optique x100 une structure d'or préalablement construite à l'AFM. Ce procédé sera utile pour de futurs travaux à l'échelle de la molécule ou de la structure unique ^[20].



Figure 19: Image de champ sombre d'assemblages de nanoparticules d'or. Les différentes couleurs correspondent aux différentes interactions entre les modes plasmoniques des structures d'or. Image extraite de la référence [20]

IV) Traitement BPSS des spectres de diffusion Raman

Les logiciels des spectromètres Raman (Renishaw ou T64000) disposent de fonctionnalités permettant de traiter les spectres et cartographies obtenus. Cependant, ils sont rarement développés dans le but de traiter les spectres de molécules uniques. Lors de cartographie en particulier, leur diffusion Raman peut être noyée au milieu du reste des signaux. Hors ce sont précisément les détails non repérés par ces logiciels qui prennent de l'importance lors d'étude de nano-objets isolés. Afin d'améliorer le traitement de nos signaux, Saïd Moussaoui de l'IRCCyN (Institut de Recherche en Communication et Cybernétiques de Nantes) et Bernard Humbert ont développé un programme basé sur de la séparation de sources par estimation Bayésienne appliquée à la spectroscopie vibrationnelle, nommé BPSS (Baysian Positive Source Separation)^[21-24]. Ce traitement fait partie des résolutions de type MCR (Multivariate Curve Resolution), mais ne repose pas sur la décomposition du spectre par différentes méthodes algébriques (SIMPLISMA, OPA, PCA) suivie d'une méthode des moindres carrés alternés. L'approche bayésienne permet d'analyser un spectre via les données mesurées, tout en ayant la possibilité d'incorporer les connaissances théoriques du spectroscopiste comme informations à priori sur les signaux à reconstituer. Il est ainsi possible d'adapter la méthode de traitement au contexte d'analyse et aux propriétés intrinsèques des spectres, c'est-à-dire leur non-négativité, le profil d'évolution des concentrations, le type de perturbations etc...

L'estimation Bayésienne consiste en la résolution d'un problème de type y = f(x) + b où l'on veut retrouver x à partir de la mesure de y et de la connaissance de la fonction f, b étant un terme d'erreur (sur la mesure et le modèle par exemple).Elle donne une estimation de la probabilité d'un évènement à partir de celles d'autres évènements déjà connus :

Densité à **post**ériori = vraisemblance * densité à **priori** * constante

$p(\alpha/\beta) = p(\beta/\alpha) * p(\alpha) * 1/p(\beta)$

Avec $p(\alpha/\beta)$ la probabilité de l'événement α de se produire **sachant que** l'événement β s'est produit, $p(\alpha)$ la probabilité desurvenue de l'évènement **indépendamment de** β , et la vraisemblance correspond au modèle de mesure. L'observation des variations spatiales des spectres dans l'espace (comparaison spectre par spectre selon x et y) permet de remonter par corrélation aux causes à partir de la probabilité de survenir de ces dernières.

Combiner le traitement BPSS à la spectroscopie Raman est une approche efficace et prometteuse pour l'analyse de structures nanométriques dont les variations à l'échelle moléculaire peuvent être cruciales.

REFERENCES

- [1] J. Barbillat, P. Dhamelincourt, M. Delhaye, E. Da Silva, J. Raman Spectrosc. 1994, 25, 3–11.
- [2] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt, F. Fillaux, *Tech. Ing.* **1999**.
- [3] J. Grausem, B. Humbert, M. Spajer, D. Courjon, A. Burneau, J. Oswalt, J. Raman Spectrosc. **1999**, 30, 833–840.
- [4] "Réseaux de diffraction Scientifiques et spectromètres OEM HORIBA," can be found under http://www.horiba.com/fr/scientific/news-events/events/year-of-the-light/diffraction-gratingsand-oem-spectrometers/, **n.d.**
- [5] "Description du produit Systèmes Didactiques," can be found under http://www.systemesdidactiques.fr/detail/?produit=47123, **n.d.**
- [6] **n.d.**
- [7] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* 1951, 11, 55–75.
- [8] G. Frens, *Nature* **1973**, *241*, 20–22.
- [9] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 15700–15707.
- [10] J. Turkevich, G. Garton, P. . Stevenson, J. Colloid Sci. 1954, 9, Supplement 1, 26–35.
- [11] Y. Chiang, J. Turkevich, J. Colloid Sci. 1963, 18, 772–783.
- [12] Y. Shang, C. Min, J. Hu, T. Wang, H. Liu, Y. Hu, Solid State Sci. 2013, 15, 17–23.
- [13] T. Makiabadi, Etude de surfaces nanostructurées : applications à la spectroscopie Raman exaltée de surface et à la résonance de plasmons localisés, phdthesis, Université de Nantes, **2010**.
- [14] M. E. Itkis, D. E. Perea, S. Niyogi, S. M. Rickard, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, R. C. Haddon, *Nano Lett.* 2003, *3*, 309–314.
- [15] P. T. Araujo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Mater. Today 2012, 15, 98–109.
- [16] S. Darwich, K. Mougin, A. Rao, E. Gnecco, S. Jayaraman, H. Haidara, *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 85–98.
- [17] P. B. Miranda, L. Xu, Y. R. Shen, M. Salmeron, Phys. Rev. Lett. 1998, 81, 5876–5879.
- [18] B Humbert, C Carteret, A Burneau, JP Gallas, in *Colloidal Silica*, CRC Press, **2005**, pp. 295–310.
- [19] M. Mabuchi, T. Takenaka, Y. Fujiyoshi, N. Uyeda, Surf. Sci. 1982, 119, 150–158.
- [20] H. Lee, G.-H. Kim, J.-H. Lee, N. H. Kim, J.-M. Nam, Y. D. Suh, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 4628–4636.
- [21] S. Moussaoui, C. Carteret, A. Mohammad-Djafari, O. Caspary, D. Brie, B. Humbert, 2003.
- [22] S. Moussaoui, Séparation de sources non-négatives. Application au traitement des signaux de spectroscopie, phdthesis, Université Henri Poincaré Nancy I, **2005**.
- [23] C. Carteret, A. Dandeu, S. Moussaoui, H. Muhr, B. Humbert, E. Plasari, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 807–812.
- [24] F. Quilès, C. Nguyen-Trung, C. Carteret, B. Humbert, Inorg. Chem. 2011, 50, 2811–2823.

Chapitre 3

Manipulation AFM et Raman Résonant de Nanotubes de Carbone individuels

Sommaire

I)	Les N	Nanotubes de Carbone : structure et propriétés électroniques
١.	1	Structure des Nanotubes de Carbone
١.	2	Propriétés électroniques des nanotubes de carbone10
II)	Diffu	usion Raman de Nanotubes de Carbone10
II	.1	Les phonons
II	.2	Raman Résonant de nanotubes de carbone individuels10
	II.2.1	1 Les modes de premier ordre : RBM et G 10
	II.2.2	2 Les modes du second ordre : double résonance des signaux D et G' 11
	II.2.3	3 Liens avec les observations expérimentales11
	II.2.4	4 Exemples de Photosélectivité de Nanotubes de Carbone individuels
	II.2.5	5 Contrôle/estimation de la largeur de fenêtre de résonance
	II.2.6 indiv	6 Conséquences de déformations par AFM sur la structure et la diffusion Raman de NTG viduels
COI	NCLUS	SION

l) Les Nanotubes de Carbone : structure et propriétés électroniques

Même si la découverte des Nanotubes de Carbone (NTC) est aujourd'hui attribuée à Sumio Iijima en 1991, la première observation de nanotubes de carbone remonte à 1952 par Lukyanovich et Radushkevich^[1,2]. Ils fournirent les premières images MET de fibres de carbone de 50 nanomètres de diamètre. Cependant le contexte historique de l'époque empêcha la diffusion de l'information^[3]. En 1960, Bollmann et Spreadborough montrèrent également des images de microscopie électronique de NTC multi-parois (MWCNT)^[4]. Oberlin, Koyama et Endo, reportèrent également la croissance CVD (Chemical Vapor Deposition) de fibres de carbone de taille nanométrique en 1976^[5], dont l'une serait mono-paroi. Anderson présenta la synthèse de nanotubes de carbones par arc électrique en 1979^[6] et un brevet fut déposé par H. Tennent en 1987 sur la synthèse de fibres creuses de carbone, entre 3,5 et 70 nm de diamètre, et dont la longueur est 100 fois plus longue que le diamètre. Iijima fût cependant le premier (en même temps que Bethune de chez IBM^[7] et Chernozatonsky^[8]) à caractériser de façon systématique des NTC en phase gazeuse, en particulier des NTC mono-paroi (SWCNT, Single Wall Carbon Nanotubes). Dans ce chapitre, nous allons décrire dans un premier temps leurs structures à l'échelle atomique et leurs propriétés physiques. Nous ferons ensuite un point sur leur diffusion Raman très particulière, notamment en résonance, afin de pouvoir discuter les résultats que nous avons obtenus.

I.1 Structure des Nanotubes de Carbone

Les NTC sont, comme leur nom l'indique, de longs tubes de carbone obtenus par repliement en cylindre d'un ou de plusieurs mono-feuillets de graphène (appelés respectivement *Single Wall* et *Multi Wall Carbon Nanotubes* en anglais, SWCNT et MWCNT, Figure 1). Dans le cadre de cette thèse, seuls des SWCNT ont été utilisés).La structure des nanotubes découle donc du réseau hexagonal (en nid d'abeille) du graphène, à commencer par la définition des vecteurs de bases de leurs espaces réels et réciproques. Soit la feuille de graphène 2D considérée dans la figure 2, dont la maille unitaire dans l'espace réel est décrite par les vecteurs de bases $\mathbf{a_1}$ et $\mathbf{a_2}$, et la zone de Brillouin dans l'espace réciproque par les vecteurs $\mathbf{b_1}$ et $\mathbf{b_2}$.


Figure 1: La feuille de graphène (à gauche) s'enroule sur elle-même pour devenir un nanotube de carbone (à droite). Un nanotube multi-parois consiste à l'enroulement successif d'au moins deux feuillets de graphène. Images issues du site internet de Chris Ewels, <u>www.ewels.info</u>

$$a_{1} = \left(\frac{3}{2}a_{c-c}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c}\right) \qquad a_{2} = \left(\frac{3}{2}a_{c-c}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c}\right)$$
$$b_{1} = \left(\frac{2\pi}{3a_{c-c}}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_{c-c}}\right) \qquad b_{2} = \left(\frac{2\pi}{3a_{c-c}}, \frac{-2\pi}{\sqrt{3}a_{c-c}}\right)$$

avec a_{c-c} la distance des liaisons C-C du réseau hexagonal.

Le nanotube de carbone 1D issu de l'enroulement de cette feuille sur elle-même sera alors défini par sa maille unitaire dans l'espace réel par (cf. figure 2) :

> un vecteur translationnel **T** comme étant la plus petite distance de répétition dans son axe principal

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2$$

> un vecteur Chiral C_h dans sa circonférence

$$C_h = na_1 + ma_2 = \sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

Où n et m sont deux entiers naturels (indices d'Hamada) correspondant au nombre de vecteurs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 du réseau hexagonal définissant C_h .



Figure 2: a) réseau déroulé d'un nanotube de carbone. Les vecteurs C_h et T définissent la maille primitive OBB'A du nanotube de carbone dans l'espace réel. b) a1 et a2 sont les vecteurs de base de la maille unitaire du graphène, représentée par le losange en pointillée et contenant les atomes de carbone A et B. c) représentation dans l'espace réciproque des lignes de coupe pour le NTC (4,2), indicée de -13 à 14, séparées de la distance 2πp (cf. propriétés électroniques des nanotubes de carbone ci-dessous

Les coefficients t_1 et t_2 sont reliés à n et m:

$$t_1 = \frac{(2m+n)}{d_r} t_2 = \frac{-(2n+m)}{d_r}$$

Avec d_r le plus grand diviseur commun de (2n + m; 2m + n), lié au plus grand diviseur commun dde (n,m) par :

$$d_r = \begin{cases} d & si \ (n-m)n'est \ pas \ un \ multiple \ de \ 3d \\ 3d & si \ (n-m) \ est \ un \ multiple \ de \ 3d \end{cases}$$

De la même façon, il est possible d'exprimer les vecteurs de base dans l'espace réciproque du nanotube de carbone (appelés K_1 le long de son axe et K_2 dans la direction de sa circonférence) à partir des vecteurs de bases b_1 et b_2 du graphène et du nombre N d'hexagones :

$$K_1 = \frac{1}{N}(-t_2b_1 + t_1b_2)$$
 et $K_2 = \frac{1}{N}(mb_1 - nb_2)$

Toutes les caractéristiques structurelles du nanotube peuvent donc être déduites de cette paire $(n,m)^{[9]}$, notamment le diamètre du tube d_t et l'angle chiral θ (angle entre le vecteur chiral et la direction zigzag pour m=0) :

$$d_t = \frac{C_h}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2} \qquad et \qquad \theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{m + 2n}\right)$$

I.2 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone

Un NTC est une structure cylindrique de diamètre très petit devant sa longueur (souvent au moins 1000 fois supérieure). Les nanotubes sont alors souvent considérés comme ayant une longueur infinie suivant l'axe principal. Par simplification, les vecteurs d'onde des quasiparticules associées (électrons, phonons...) dans la direction de K_2 sont alors « continus ». En revanche dans la circonférence des tubes, les conditions aux limites sont parfaitement périodiques. Cette périodicité permet d'appliquer le théorème de Bloch : les électrons sont soumis à un potentiel périodique possédant la symétrie de translation des atomes constituant le nanotube. Dans l'espace réciproque, cela se traduit par la quantification du vecteur d'onde k associé au vecteur chiral C_h :

$$C_h.k = 2\pi p$$

Avec *p* un entier. Cette quantification crée des lignes de *k* autorisées orthogonales au vecteur chiral C_h , souvent appelées « lignes de coupe » (lignes parallèles équidistantes de $2\pi p$ sur la figure 2). Pour un nombre N de ces lignes, nous obtenons 2N sous-bandes d'énergie électronique. La structure de bande électronique est exprimée par la relation suivante^[9] :

$$E_{NTC}^{BC/BV} = \gamma_0 \sqrt{3 + 2\cos\left(p\frac{m+2n}{qd_r} - \frac{m}{q}K_2\right) + 2\cos\left(p\frac{n+2m}{qd_r} + \frac{n}{q}K_2\right) + 2\cos\left(p\frac{n-m}{qd_r} + \frac{n+m}{q}K_2\right)}$$

avec q le nombre d'hexagones dans la maille unitaire du nanotube, d le plus grand diviseur commun d_r de (n,m), p un entier allant de $-(\frac{q}{2}-1)$ à q/2. Le paramètre γ_0 est l'énergie décrivant l'interaction entre 2 électrons de type π (seules les états π perpendiculaires au feuillet sont pris en compte dans ce modèle car ce sont ceux responsables des bandes électroniques proches du niveau de Fermi).

Chacune de ces lignes de coupe engendre un maximum de la densité d'état électronique (*Density Of States*, DOS), connues sous le nom de **singularités de Van Hove** (*Van Hove Singularities*, VHS), caractéristiques de matériaux 1D et données par :

$$g(E) = \frac{2}{N} \sum_{\mu=1}^{N} \int \left[\frac{\partial E_{\mu}}{\partial k}\right]^{-1} \delta\left(E_{\mu}(k) - E\right) dk$$



Figure 3: a) Dispersion en énergie des bandes de conduction π^* et de valence π pour la première zone de Brillouin d'un feuillet de graphène 2D^[10]; b) Zoom sur les courbes d'énergie pour les bandes de valence et de conduction autour du point K de la première zone de Brillouin d'un graphène 2D^[11]; Structure de bande et DOS avec singularités de Van Hove : d'un NTC métallique dit de type « armchair » (n=m) (c et d), et d'un NTC semi-conducteur (e et f).

Chaque chiralité a une disposition différente de ses lignes de coupe sur la première zone de Brillouin. La distance séparant les VHS est donc également liée au diamètre de chaque tube, donnant aux SWNTC individuels leurs transitions optiques uniques. Ces dernières ont lieu proche du point *K* où les bandes de conduction et de valence se touchent et autour duquel la dispersion d'énergie est linéaire (Fig.3a). Si les indices d'Hamada donnent n - m = 3p, il est possible de montrer que l'une des lignes de coupe passe alors par ce point K comme le montre la figure 3c) : le nanotube est alors **métallique**. Si $n - m \neq 3p$, aucune ligne ne passe par le point K : un gap apparait de densité d'état nulle, et le nanotube est alors **semi-conducteur** (Fig. 3e). Plus le diamètre est élevé, plus la bande interdite sera faible en énergie. En réalité, seuls les NTC de type Armchair (n=m) sont réellement métalliques, les autres de chiralités $n \neq m$ présentent un faible gap de quelques meV aux basses températures et sont désignés par le terme « semi-métalliques ».

Sur les DOS telles que celles présentées figure 3d) et f), les transitions possibles sont désignées par les sigles S_{xx} pour les semi-conducteurs, et par M_{xx} pour les métalliques, les xx correspondant aux numéros des VHS de valence et de conduction. Les transitions permises les plus courantes sont celles désignées par les mêmes numéros de singularité pour les bandes de

valence et de conduction (par exemple de la première singularité de valence à la première singularité de conduction, S_{11} , M_{11} , ou pour les singularités d'énergies de transition supérieures S_{22} , S_{33} etc...). La valeur en énergie des premières transitions pour un NTC métallique et un NTC semi-conducteur s'écrit simplement :

$$M_{11} = 6a_{c-c}\gamma_0/d_t$$
$$S_{11} = 2a_{c-c}\gamma_0/d_t$$

Les transitions croisées (de type M/S_{12} par exemple) diffusent expérimentalement extrêmement faiblement. Ces transitions sont en effet théoriquement interdites au premier ordre ^[12]. Des transitions peuvent également avoir lieu entre deux lignes de coupes voisines ^[13,14]. Leur détection bien que possible reste peu probable.

Effet de distorsion trigonal

La DOS des nanotubes de carbone dépend également de l' « effet de distorsion trigonal » (*trigonal warping effect* en anglais) ^[10], par lequel les courbes d'équi-énergie de la zone de Brillouin (ZB) du graphène passent d'une forme circulaire autour des points K à une forme linéaire reliant en triangle les 3 points M les plus proches de K (cf. Figure 4), cassant ainsi la symétrie circulaire « parfaite » de l'énergie entre Γ et K.



Figure 4: Pour un graphène 2D, les courbes d'équi-énergie sont circulaires au centre de la zone de Brillouin et autour des points K. Elles deviennent cependant des lignes droites autour des points M. ^[10,15]

Ainsi 2 lignes de coupe situées à la même distance de K ne seront pas forcément équivalentes de par leur emplacement et leur orientation sur le réseau réciproque (RR). La position des minima d'énergie le long des lignes de coupes (et donc des maxima des singularités de VH) n'est alors pas toujours la plus proche de celle du point K. Elle dépend du vecteur de base K_2 et donc de la chiralité du nanotube (cf. **Fig.5**).

Dans les cas des NTC métalliques, les premières singularités sont issues des deux lignes de coupes les plus proches de K (en rouge sur la figure 5a). Ces lignes sont séparées de ce dernier de la même distance (d'un vecteur K₁) mais sont inéquivalentes sur le RR. Le minimum d'énergie qu'elles rencontreront sur ce dernier sera différent (cf. Fig. 3a et Figure 5). Cette différence de minimum d'énergie fait directement apparaître une scission des singularités de VH dans le DOS ^[10,16–18] en deux singularités distinctes (levée de dégénérescence, cf. Figure 5). L'énergie les séparant augmente avec la diminution de l'angle chiral, même si la position moyenne en énergie est similaire pour des tubes de diamètres proches. La chiralité « zig-zag » (n,0) présente une scission maximale, tandis que l' « armchair » n'en présente aucune (ses lignes de coupe étant orientées de façon symétrique par rapport à l'axe M-K, cf. Fig.5a. La séparation des secondes VHS est également plus importante que pour les premières singularités.





2) Les semi-conducteurs eux voient en revanche le point K toujours situé à 1/3 de la distance séparant les 2 lignes de coupe les plus proches (Fig.6). Leur minimum d'énergie sera quoi qu'il en soit différent, menant à des VHS différentes. Ces tubes ne voient pas de levée de dégénérescence naturelle de leur VHS.



Figure 6: a) Zone de Brillouin, lignes de coupe, et b) DOS correspondant d'un nanotube semi-conducteur de chiralité (10,0). Aucune ligne de coupe ne passe par le point K, qui se situe toujours au tiers de la distance séparant les lignes bleu et roses. Ces dernières ne participent pas à l'apparition des mêmes singularités de Van Hove sur le calcul de DOS.

Chaque tube possédant ses propres caractéristiques optiques, l'expérience permet d'en déterminer directement la structure ^[19,20]. En 1999, Kataura publie les spectres d'absorption optique de NTC de diamètres différents et trace pour la première fois un graphe reliant les énergies de transitions électroniques de ces tubes à leur diamètre (diagramme de Kataura, Figure 7) ^[21]. En 2002, Bachilo et al. procèdent à des mesures de l'émission de SWNTC en spectrofluorimétrie, et les combinent à du Raman Résonant. Ils relient ensuite également les transitions optiques aux structures des NTC (diamètre et chiralité)^[22].

Tous ces différents aspects vont notamment avoir une importance sur le spectre de diffusion Raman des nanotubes de carbone. La diffusion Raman des nanotubes de carbone en amas ou en fagot est maintenant bien documentée dans la littérature, notamment par les groupes de Dresselhaus, ainsi que de Thomsen et Reich ^[11,23–28].



Figure 7: Diagramme de Kataura issu de la publication de 1999 de Hiromichi Kataura^[21]. Afin d'expliquer les spectres d'absorption, les énergies de transitions électroniques ont été calculées et tracées en fonction du diamètre des NTC (γ₀ = 2, 75 eV; a_{c-c} = 0, 144 nm). Les cercles pleins représentent des SWNTC métalliques, et les cercles blancs des SWNTC semi-conducteurs. Les NTC ayant été synthétisés via différents catalyseurs, les flèches représentent la distribution en diamètre associées à chaque méthode de synthèse.

II) Diffusion Raman de Nanotubes de Carbone

II.1 Les phonons

Si le graphène a 2 atomes dans sa maille unitaire et donc 6 branches de phonon (3 optiques et 3 acoustiques), les nanotubes de carbone de par leur enroulement transforment certaines translations du graphène en opérations de symétrie rotationnelles et hélicoïdales. Ils possèdent un grand nombre d'atome dans leur maille unitaire et de degrés de liberté vibrationnels. Un tube achiral de diamètre d'environ 1 nm dispose de 100 à 150 branches phonon, un tube chiral peut en présenter le double. Cependant très peu sont actifs en spectroscopie Raman. La théorie des groupes prédit 8 modes actifs pour un tube achiral (type armchair ou zigzag) et 15 pour un tube chiral ^[9]:

armchair: $2A_{1g} \oplus 2E_{1g} \oplus 4E_{2g}$, groupe de symétrie D_{2nh} zigzag: $2A_{1g} \oplus 3E_{1g} \oplus 3E_{2g}$, groupe de symétrie D_{2nh}

 $13243 \cdot 113 \oplus 2213 \oplus 2223, 31 \oplus 40 \oplus 35, \dots \oplus 22n$

chiral: $3A_1 \oplus 6E_1 \oplus 6E_2$, groupe de symétrie D_q

Les modes E_1 et E_2 présentent une dégénérescence, contrairement aux modes A. Le processus de diffusion Raman au troisième ordre (vu au chapitre 1) peut être qualifié de processus à un phonon. Cependant plusieurs phonons peuvent être impliqués lors d'une diffusion Raman. Les processus à deux phonons sont particulièrement courants (notamment dus à la présence d'imperfections structurelles dans la maille du nanotube). Dans cette partie, nous allons décrire la diffusion Raman associée aux principaux modes de vibrations caractéristiques des nanotubes de carbone : les modes totalement symétriques de premier ordre RBM et G, qui sont généralement les modes les plus exploités en spectroscopie Raman de NTC, ainsi que les modes de second ordre associés aux bandes D et G'.

II.2 Raman Résonant de nanotubes de carbone individuels

II.2.1 Les modes de premier ordre : RBM et G

α - Mode radial : Radial-Breathing Mode (RBM, mode A_{1g})

Comme son nom l'indique, le mode RBM (totalement symétrique) correspond au mode de « respiration » du nanotube (dans son rayon, parfaitement radial pour un armchair, et avec une faible composante axiale pour les autres chiralités de tubes). La finesse de la bande spectrale correspondante et son nombre d'onde ω_{RBM} livrent certaines informations importantes sur ce dernier, en premier lieu son diamètre et sa chiralité. En effet, le nombre d'onde ω_{RBM} est directement relié au diamètre par la relation suivante ^[9]:

$$\omega_{RBM} = \frac{c_1}{d_t} + c_2 \approx \frac{223.5 \ cm^{-1} \ nm}{d_t} + 12.5 \ cm^{-1}$$

avec d_t le diamètre du tube, et c_1 une constante. La constante c_2 décrit l'interaction supplémentaire ayant lieu entre nanotubes dans un fagot^[9]et peut donc en principe être négligée dans le cas de nanotubes individuels. Selon la méthode de synthèse utilisée et la chiralité du tube, sa position en nombre d'onde est située dans une fenêtre spectrale allant de 100 à 350 cm⁻¹. Les tubes utilisés dans notre travail (méthode de synthèse : HiPco ou arc électrique de chez Carbon Solution) seront généralement situés entre 130 et 210 cm⁻¹. Si des tubes de diamètres plus importants (et donc de RBM plus bas en nombre d'onde) sont présents dans notre échantillon, la coupure des filtres Notch/Edge (en dessous de 120 cm⁻¹ sur le Renishaw) nous empêchera de les détecter. Si l'intensité Raman du RBM est particulièrement importante, en condition de résonance pour un nanotube individuel, il est alors possible de voir apparaitre faiblement son harmonique du second ordre au double du nombre d'onde du RBM.

β- Modes tangentiels G :

Le mode principal en intensité des nanotubes de carbone en fagot ou en poudre est un mode déjà présent pour le graphène et la plupart des matériaux de type graphite (d'où sa notation par la lettre G). La bande G (aussi parfois appelée HFM pour *High Frequency Mode* parle groupe de Thomsen et Reich), située aux alentours de 1580-1600 cm⁻¹, correspond aux vibrations des liaisons C-C dans l'axe principal du nanotube. Contrairement au graphène dont la bande G est unique car issue de modes de vibration purement tangentiels, un SWNTC individuel est influencée par son enroulement et plusieurs autres pics sont susceptibles d'apparaître. En particulier, le nombre de raie et leur forme permet de distinguer la nature métallique ou semi-conductrice du nanotube et donnera comme nous le verrons plus tard dans ce chapitre de nombreuses informations sur la structure du tube, les contraintes éventuelles qui lui sont appliquées et leurs influences sur ses propriétés électroniques. Les deux composantes principales de la bande G sont :

- le pic G⁺ situé autour de 1590 cm⁻¹. Il correspond au mode de vibration LO des atomes de carbone dans l'axe principal du tube (de symétrie A). Sa position en nombre d'onde est susceptible de varier en fonction du tube, de la température, ou encore de la présence d'un éventuel dopant.
- le pic G^- situé autour de 1570 cm⁻¹, est l'équivalent du G^+ mais dans la direction suivant la circonférence du tube (pour des phonons TO de symétrie E_2), et est donc le reflet de la nature électronique du tube. Si le tube est semi-conducteur, elle sera peu présente et de forme Lorentzienne. S'il est métallique, elle sera plus importante, plus ou moins présente en fonction du diamètre et de forme Breit-Wigner-Fano ^[23].

Au total, 6 modes (2A, $2E_1$, $2E_2$) sont actifs en Raman, dont deux modes dont les bandes autour de 1525 cm⁻¹ et 1605 cm⁻¹, d'intensité moindre, peuvent parfois être mis en évidence par une analyse en polarisation. Des combinaisons de ces modes, par exemple une harmonique RBM+G autour de 1750 cm⁻¹, ont également déjà été observées ^[29].

Les différentes transitions entre VHS d'un même nanotube (par exemple E_{33} et E_{44}) entrent en résonance pour des énergies et des vecteurs d'onde différents. Une double résonance émerge si ces deux VHS sont suffisamment séparées en énergie (en dehors de leur fenêtre de résonance respectives): une pour le photon incident E_L , une pour le photon diffusé $E_L + \hbar \omega_{G'}$, , avec $\hbar \omega_{G'}$ l'énergie du phonon correspondant au mode G', comme nous allons le voir dans la section γ ci-dessous.

γ- Modes RBM et G : profils de résonance dépendant de l'excitation

L'analyse de la diffusion Raman du graphène et des NTC ne se fait pas en spectroscopie Raman classique, mais en Raman résonnant. L'intensité de la résonance Raman d'un NTC dépend de la structure du DOS et de ses singularités de Van Hove (VHS). En utilisant une approche multi-longueur d'onde et l'intensité des raies Raman, il est possible d'étudier le profil de résonance d'un nanotube de carbone isolé : valeurs E_{ii} des transitions entre VHS et largeur de la fenêtre de résonance Γ . Deux théories principales sont fondées sur la formule de dispersion de Kramers-Heisenberg: l'approximation semi-classique du second ordre et le modèle quantique au troisième ordre.

Avec l'approche semi-classique, l'intensité Raman dérive de l'intensité Rayleigh et est donnée par:

$$I_{\pm \text{Raman}}(E_{\text{L}}) \propto \left| \sum_{k1} \frac{\langle f | H_{e-phot} | k1 \rangle \langle k1 | H_{e-phot} | i \rangle}{(E_{L} - E_{k1} - i\Gamma)} \right|^{2}$$
 II.3.1

où $|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont respectivement les états initiaux et finaux. La somme se fait sur tous les états intermédiaires $|k_1\rangle$ possibles. E_L est l'énergie d'excitation, et E_{k1} l'énergie de l'état intermédiaire considéré $|k_1\rangle$; H_{e-phot} est l'Hamiltonien d'interaction électron-photon. Le terme Γ est un facteur d'amortissement représentant la largeur de résonance (LR), reflet de la « qualité » de la résonance. En considérant le faible couplage électron-phonon, seuls 4 états d'énergies sont significatifs pour l'intensité Raman: les niveaux électroniques fondamentaux E_{gnd} et excités E_{ii} , ainsi qu'un niveau vibrationnel pour chacun d'eux et pour une même énergie de phonon $\hbar \omega_{vib}$ ^[30] (Figure 8).



Figure 8: Représentation schématique des 4 états significatifs à la diffusion Raman: l'état fondamental, l'état excité, et deux niveaux vibrationnels identiques.

L'équation II.3.1 peut être réécrite après corrections^[30]:

$$I_{\pm \text{Raman}}(E_{\text{L}}) \propto \left| \frac{M_1}{i(E_L - E_{ii}) + \Gamma} + \frac{M_2}{i(E_L - E_{ii} - \hbar\omega_{vib}) + \Gamma} \right|^2$$
II.3.2

où E_{ii} est l'énergie de la transition électronique associée aux singularités de Van Hove du NTC, et M_1 et M_2 des éléments de matrice décrivant les interactions électron-photon du processus. Bien que cette théorie semi-classique soit adaptée la plupart du temps afin de décrire les intensités Raman de molécules, elle ne prend pas en compte la création (ou l'annihilation) de phonons. Le traitement quantique décrivant la création d'un phonon implique le troisième ordre, qui se trouve être plus approprié afin de décrire la diffusion Raman à la fois de molécules et de matière condensée. L'intensité Raman (impliquant un seul phonon) s'exprime alors suivant l'équation **I-29** décrite dans le premier chapitre pour une probabilité de transition à l'ordre 3 ^[27,31,32]:



II.3.3

$$I_{\pm \text{Raman}}(E_{\text{L}}) = \left| \sum_{k1,k2} \frac{\langle f | H_{e-phot} | k2 \rangle \langle k2 | H_{e-vib} | k1 \rangle \langle k1 | H_{e-phot} | i \rangle}{(E_{L} - E_{ii} - i\Gamma)(E_{L} - E_{ii} \pm \hbar \omega_{vib} - i\Gamma)} \right|^{2}$$

avec E_L l'énergie du laser incident, E_{ii} l'énergie de la transition entre VHS, $\hbar \omega_{vib}$ l'énergie du phonon, le - du ± représente une diffusion Stokes et le + une diffusion Anti-Stokes, k1 le premier état intermédiaire après l'excitation de l'électron par le photon incident, et k2 le second état intermédiaire après émission du phonon. L'intensité dépend des matrices d'interaction électron-photon d'incidence et de diffusion via H_{e-phot} , et d'une matrice d'interaction électron-phonon($k2|H_{e-vib}|k1$). Seuls les phonons respectant la conservation de la quantité de mouvement (vecteur d'onde q=0) contribuent aux processus de diffusion Raman.

Les équations **II.3.2** et **II.3.3** montrent, comme expliqué dans le premier chapitre, un **double effet de résonance** (cf. Figure 9):

> Une résonance « incidente » directe sur l'énergie de transition électronique E_{ii}

(Fig.9a) : pour
$$E_L = E_{ii} = (E_L - E_{ii} - i\Gamma)$$

> Une résonance sur la diffusion comprenant l'énergie de transition électronique et

l'énergie du phonon $\pm \hbar \omega_{vib}$ (Fig.9b):

pour
$$E_L = E_{ii} \pm \hbar \omega_{vib} => (E_L \pm \hbar \omega_{vib} - E_{ii} - i\Gamma)$$



Figure 9: Double résonance, incidente (a), et diffusante (b). Les énergies des photons incident et diffusé sont respectivement représentées par des flèches pleines et en pointillés. L'énergie du phonon correspondant à la bande G des NTC est représentée par ω_G . Schéma issu de la référence [30]

Le paramètre de dissipation de l'énergie Γ correspond à la largeur intrinsèque des modes de vibration, variable en fonction de l'environnement du nanotube. Il représente alors la « qualité » de la résonance.

La figure 10 illustre ce phénomène. L'intensité de la diffusion Raman a été calculée pour la bande G (vert) et le RBM (bleu) pour trois largeurs de résonance Γ différentes : Γ = 30 cm⁻¹; Γ = 150 cm⁻¹; et Γ = 400 cm⁻¹. L'origine correspond à la transition électronique du NTC (prise à 594 nm ici). L'axe des abscisses représente donc le nombre d'onde associé au phonon de chaque mode de vibration RBM et G. Nous remarquons alors que plus la LR diminue, plus les tendances suivantes se manifestent:

- les 2 modes sont de moins en moins observables simultanément
- l'intensité globale est de plus en plus importante (la résonance jouant un rôle essentiel)
- les intensités relatives entre les bandes changent, le RBM devenant aussi intense que la bande G à sa longueur d'onde de résonance
 - tous les modes possèdent deux pics de résonance distincts : une commune pour la longueur d'onde de la transition électronique du tube (résonance incidente, à 0 cm⁻¹ sur la figure 10), et une singulière correspondant à leur énergie de résonance de diffusion respective.

Dans le cas de nanotubes de carbone, l'énergie de vibration du mode G est de 0,2 eV (1600 cm-1), contre 0,02 eV environ pour un mode RBM (160 cm-1). Si la largeur de la fenêtre de résonance est suffisamment faible, l'observation du RBM et de la bande G à une même longueur d'onde au même moment est possible en condition de résonance « incidente » mais pas en condition de résonance sur la diffusion. En balayant sur des longueurs d'onde d'excitation E_L distinctes de E_{ii} , il sera ainsi possible de sélectionner les différents modes de vibrations les uns après les autres.

A titre d'exemple pour Γ = 30 cm⁻¹, si l'on considère le tube de la figure 10 dont la transition électronique est à $E_{ii} = 16839 \ cm^{-1}$, les 2 modes résonneront pour une même énergie d'excitation égale à $E_L = E_{ii}$ (594 nm), le RBM étant aussi intense que la bande G. Ils résonneront également chacun à leur énergie de diffusion $E_L = E_{ii} \pm \hbar \omega_{vib}$ soit environ pour la diffusion Stokes:

- $E_L = 16839 200 = 16639 \ cm^{-1} = 586 \ nm$ pour le RBM
- $E_L = 16839 1600 = 15239 \ cm^{-1} = 542 \ nm$ pour la bande G
- $E_L = 16839 2650 = 14189 \ cm^{-1} = 513 \ nm$ pour la bande G' (non représentée sur la figure 10 car présente une intensité Raman en résonance particulière que nous décrirons plus tard).



Figure 10: Profils de résonance (REP) des modes Raman RBM (bleu) et G (vert) calculés pour un NTC de transition électronique E_{ii}= 16839 cm-1 (594 nm) et pour différentes largeur de la résonance, Γ=30 cm⁻¹, Γ=150 cm⁻¹, Γ=400 cm⁻¹. Intensités calculées à partir de l'équation II.3.3

Si l'on souhaite avoir le profil de résonance (REP) complet du NTC individuel, il faudra alors l'analyser au spectromètre Raman à 594 nm, 586 nm, 542 nm et 513 nm et donc avoir les fréquences lasers correspondantes. Chaque tube va nécessiter son « groupe » de laser, d'où la nécessité pour ce genre d'étude (sur des nano-objets) d'avoir une gamme de longueur d'onde très large et précise, comme celle dont nous disposons à l'IMN.

Grâce à l'approche quantique au troisième ordre, la connaissance des intensités Stokes (S) et Anti-Stokes (AS) est également un moyen (non utilisé lors de ma thèse) de déterminer ces différents paramètres de résonance, pour une poudre ^[33] et pour un nanotube individuel ^[34] :

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \frac{|(E_L - E_{ii} - i\Gamma)(E_L - E_{ii} - \hbar\omega_{vib} - i\Gamma)|^2}{|(E_L - E_{ii} - i\Gamma)(E_L - E_{ii} + \hbar\omega_{vib} - i\Gamma)|^2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{vib}}{k_BT}\right)$$
II.3.4

L'exponentielle est le facteur thermique de Bose-Einstein où k_B est la constante de Boltzmann et *T* la température. La figure 11 montre la fenêtre de résonance pour les diffusions Stokes et Anti-Stokes d'un RBM à ± 200 cm^{-1 [27]} en fonction de la longueur d'onde d'excitation.



Figure 11 : Fenêtres de résonance Stokes et Anti-Stokes pour le mode RBM d'un NTC dont la transition électronique a pour énergie E_{ii}=1,6 eV (775nm). L'axe des abscisses représente la longueur d'onde d'excitation, l'axe des ordonnées de gauche l'intensité Raman et celui de droite le rapport des intensités Stokes et Anti-Stokes. Les droites verte et noire correspondent au rapport AS/S respectivement hors condition de résonance et en condition de résonance. Ces rapports ont été calculés à une température de 300 K dans le terme en exponentiel.

Nous pouvons y voir que l'intensité Stokes est supérieure à celle des Anti-Stokes^[27,28], constater une asymétrie entre les deux évolutions de résonance S et AS due à l'asymétrie présente dans le DOS (chaque singularité possédant sa largeur en énergie Γ) et un décalage entre leur maximum. Nous constatons enfin que le ratio AS/S (en noir) ne suit plus la statistique de Maxwell-Boltzmann habituelle (en vert) à cause des phénomènes de résonance.

Si nos profils de résonance tels que ceux de la figure 10 indiquent une intensité de même ordre pour la résonance incidente et la résonance diffusante, les équipes de Duque ^[30] et de Moura ^[35] ont récemment montré que la résonance diffusante est plus faible que l'incidente grâce à des études sur la bande G de nanotubes semi-conducteurs de chiralité

connue ^[30]. Duque et al. expliquent ce phénomène par la violation de l'approximation de Condon (souvent utilisée en spectroscopie et stipulant que les dipôles associés aux transitions électroniques sont indépendants de la position des atomes) dans une approche semi-classique. Moura l'explique plus directement par une approche quantique au troisième ordre ^[35].



Figure 12: Figure issue de la publication de Duque et al. ^[35]. Graphe de plusieurs spectres des bandes G⁺ et G⁻ pour un tube de chiralité (7,6). Ces spectres ont été obtenus pour une gamme de longueur d'onde allant de 565 à 690 nm (2,198 à 1,797 eV). Les diffusions Raman en résonance incidente et diffusante indiquée n'ont pas la même intensité.

II.2.2 Les modes du second ordre : double résonance des signaux D et G'

La bande D, aux alentours de 1350 cm⁻¹, apparait également dans la plupart des matériaux de type graphite et prend son origine dans les défauts structuraux de celui-ci, nécessitant l'intervention d'un phonon de moment cinétique particulier. Son intensité est souvent normalisée par rapport à celle de la bande G afin de définir la « qualité » ainsi que la fonctionnalisation des nanotubes (ratio inférieur I_G/I_D à 100 pour des tubes de haute qualité). Un nanotube « parfait » ne verrait donc pas de bande D apparaitre sur son spectre Raman.

Bien que relativement encore peu exploitée dans la littérature, la bande G' est la composante de second ordre principale de la diffusion Raman, à deux phonons et de type intervallée*. Sa position en nombre d'onde et son intensité est susceptible de varier de façon importante en fonction des propriétés électroniques du tube analysé et de la qualité de l'échantillon. Cette transition de haute fréquence est située généralement entre 2600 et 2700 cm⁻¹ : contrairement à ce qu'indique son nom, la bande G' a pu être interprétée plutôt comme étant la seconde harmonique de la bande D. Cependant le mode G' ne nécessite pas la présence de défauts,

^{*} Lors d'une diffusion de phonon intervallée, un électron est diffusé d'une vallée de la bande de conduction (K) à une autre (par exemple K'), à la fois par les phonons acoustiques et optiques.

induisant des règles de sélection différentes et une intensité souvent plus importante de sa bande Raman.

Les bandes D et G' sont dépendantes de la chiralité et sont toutes deux susceptibles de varier en nombre d'onde. La bande G' aura une position plus faible pour les métalliques (2650 cm⁻¹) que pour les semi-conducteurs (2685 cm⁻¹). En particulier pour des nanotubes individuels, une double composante est parfois détectée, due à la dispersion des phonons autour du point K de la zone de Brillouin et au *trigonal warping effect* (avec une séparation typiquement d'environ 30 cm⁻¹).

Double résonance

Les modes des signaux D et G' ont une résonance multiple (du second ordre). Pour la bande D, l'interaction électron-défauts doit être prise en compte via l'ajout d'un terme d'interaction correspondant $\langle k3 | H_{e-defaut} | k2 \rangle$ avant la diffusion du photon. Dans le cas de bande G', nous sommes dans un processus impliquant deux phonons de vecteur d'onde q et –q dont l'un des états intermédiaires est toujours en résonance, la seconde résonance venant soit de la résonance incidente soit de la résonance sur la diffusion ^[9]. Il faut alors ajouter un second terme $\langle k3 | H_{e-vib} | k2 \rangle$ correspondant à une interaction électron-phonon supplémentaire. Leurs intensités Raman s'écrivent alors respectivement :

$$I_{\pm \text{Raman D}}(E_{\text{L}}) \approx \left| \sum_{k1,k2,k3} \frac{\langle f | H_{e-phot} | k3 \rangle \langle k3 | H_{e-defaut} | k2 \rangle \langle k2 | H_{e-vib} | k1 \rangle \langle k1 | H_{e-phot} | i \rangle}{(E_{L} - E_{ii} - i\Gamma)(E_{L} - E_{ii} \pm \hbar \omega_{vib} - i\Gamma)(E_{L} - E_{ii} \pm \hbar \omega_{vib} - i\Gamma)} \right|^{2}$$

$$II.3.5$$

$$I_{\pm \text{Raman G}'}(E_{\text{L}}) \approx \left| \sum_{k1,k2,k3} \frac{\langle f | H_{e-phot} | k3 \rangle \langle k3 | H_{e-vib} | k2 \rangle \langle k2 | H_{e-vib} | k1 \rangle \langle k1 | H_{e-phot} | i \rangle}{(E_{L} - E_{ii} \pm \hbar \omega_{vib} - i\Gamma)} \right|^{2}$$

$$I_{\pm \text{Raman G}'}(E_{\text{L}}) \approx \left| \sum_{k1,k2,k3} \frac{\langle f | H_{e-phot} | k3 \rangle \langle k3 | H_{e-vib} | k2 \rangle \langle k2 | H_{e-vib} | k1 \rangle \langle k1 | H_{e-phot} | l \rangle}{(E_{L} - E_{ii} - i\Gamma)(E_{L} - E_{ii} \pm \hbar \omega_{vib} - i\Gamma)(E_{L} - E_{ii} \pm \hbar \omega_{vib} - i\Gamma)} \right|$$

La résonance sur la diffusion se trouve ici deux fois en facteur au dénominateur. Son intensité dépend maintenant d'une puissance 4, contrairement à la résonance incidente qui reste à la puissance 2. Bien que les matrices du numérateur jouent un rôle non négligeable, on ne peut s'attendre à ce que l'intensité en résonance des modes de second ordre soit alors supérieure en diffusion qu'en incidence. Pour plus d'informations, une première étude approfondie de la double résonance sur du graphène a été faite par Venezuela et Mauri en 2011 ^[36], et par Maultzsch en 2015 sur graphène et nanotubes de carbone dans l'UV ^[37].Bien que nous ayons de nombreuses fois observé la diffusion de la bande G' lors de ma thèse, nous n'avons pas eu

le temps de confronter nos expériences aux théories de la double résonance. Nous ne débattrons donc pas de l'intensité de la résonance de la bande G' dans la suite de ce manuscrit.

II.2.3 Liens avec les observations expérimentales

Ces phénomènes de résonance permettent d'obtenir le signal d'un seul nanotube au milieu d'autres nanotubes non-résonnants, ou de sonder les différentes chiralités présentes dans un échantillon de nanotubes sous forme de poudre dont la figure 13 est un exemple expérimental^[38]. Une poudre de nanotubes est analysée via une approche multi-longueur d'onde.



Figure 13: Signaux Raman des RBM d'une poudre de NTC à différentes longueurs d'ondes ; de haut en bas : 457, 488, 514, 532 et 633 nm^[38]. La gamme en nombre d'ondes étant majoritairement entre 200 et 300 cm⁻¹, les tubes étudiés ici sont de petits diamètres (de 0,66 à 1,62 nm).

Sans changer d'endroit sur l'échantillon, on constate que les RBM résonants ne sont pas les mêmes d'une longueur d'onde à une autre. Chacun des tubes sous le laser va en effet résonner si la longueur d'onde d'excitation correspond à l'une de ses transitions électroniques (ou à l'énergie de cette transition VH plus celle du phonon si la résonance se fait sur la diffusion, comme vu précédemment). L'énergie des singularités de Van Hove étant intrinsèque à chaque chiralité de tube, il est possible de les calculer. Ces résultats, théoriques et expérimentaux, ont

été compilés sous la forme d'un diagramme appelé diagramme de Kataura, déjà présenté figure 7 (tracés en fonction du diamètre des NTC). A partir des résultats multi-longueur d'onde présentés figure 13, le diagramme de Kataura est modifié de sorte à ce que l'énergie à laquelle chaque NTC a résonné soit extraite en fonction de la position en nombre d'onde de leur RBM (semblable à la Figure 14). Dans le cas de NTC individuels, l'étude Raman par Jean-Yves Mevellec de plusieurs NTC individuels (dans le cadre de l'ANR SPRINT) montre qu'une petite correction doit être faite sur le diagramme de Kataura issu d'expériences sur des poudres ou de gros fagots (Figure 14). Cette modification prend également en compte l'abaque de Liu et al. de 2012 en absorption ^[20].



Figure 14: Zoom du diagramme de Kataura corrigé par notre collègue Jean-Yves Mevellec sur la base des résultats SPRINT et de Liu ^[20], responsable de la spectroscopie Raman. Ces NTC ont des diamètres compris entre 1,19 nm (200 cm⁻¹) et 2,07 nm (120 cm⁻¹). Les carrés rouges représentent les transitions M₁₁ de NTC métalliques; les carrés bleus, les triangles noirs et verts représentent respectivement les transitions S₂₂, S₃₃ et S₄₄ de NTC semi-conducteurs.

Différentes branches avec un motif en V sont formées : celles faites de carrés rouges correspondent à la transition M_{11} de tubes métalliques, les carrés bleus à la transition S_{22} , les triangles noirs à la transition S_{33} et les triangles verts à la transition S_{44} de tubes semiconducteurs.Si l'on admet un Γ très faible, alors une excitation à 633nm n'excitera des NTC métalliques qu'entre 165 et 250 cm-1 (donc des diamètres inférieurs à 1,4 nm), et des NTC semi-conducteurs qu'entre 125 et 150 cm-1. Chaque branche est éclatée en deux tendances, une haute et une basse, dont l'extrémité est toujours occupée par un nanotube de type zigzag. Si deux points équivalents sur la partie haute et basse d'une même branche sont associés à des chiralités différentes pour des tubes semi-conducteurs, ils correspondent, à cause du *trigonal warping effect*, à une même chiralité pour des tubes métalliques^[9,23].

Ce diagramme de Kataura corrigé permet de faire le tri entre tous les nanotubes exhibant un RBM dans une très faible gamme de diamètres. Il permet également, associé aux techniques de champ proche de détecter des changements de chiralité le long de NTC ^[39]. Seule l'association de l'identification du nanotube sur le diagramme de Kataura par son RBM et l'étude de ses différentes transitions optiques par Raman Résonant permet de proposer la chiralité d'un NTC étudié.

En conclusion intermédiaire à cette discussion sur la résonance, les profils Raman expérimentaux des NTC dépendent de la longueur d'onde d'excitation et du paramètre Γ . La valeur de ce dernier est aussi susceptible d'être influencée par des interactions chimiques. Les profils de résonance sont donc sensibles au type de substrat, à la méthode de préparation (et aux éventuels résidus), ou à la présence d'un surfactant. C'est en partie pourquoi nous avons le plus souvent au cours de ma thèse gardé un substrat simple et non chargé (verre de silice propre) ainsi que des nanotubes « purs » sans surfactant, dans de l'eau ultra pure, afin d'éviter au maximum d'éventuelles contaminations. Nous avons également fait subir à ces mêmes NTC des cycles d'ATG afin de les purifier et de réparer d'éventuels défauts (cf. chapitre 2).

II.2.4 Exemples de Photosélectivité de Nanotubes de Carbone individuels

Lorsqu'aucun type d'exaltation plasmonique n'est utilisé, seuls les effets de résonance Raman nous permettent d'obtenir des signaux à de faibles puissances d'excitation. Plusieurs combinaisons de polarisations ont systématiquement été utilisées ainsi que plusieurs longueurs d'onde (les longueurs d'onde à 457nm, 514 nm, 633 nm, and 785 nm sont les principales). Afin d'améliorer les résolutions spatiales et spectrales, le mode confocal ainsi que les réseaux appropriés ont été utilisés sur les spectromètres Raman. Les cartographies ont été faites avec un pas de balayage très petit (typiquement 0,1 ou 0,25 μ m).

Hors interaction avec un substrat

Dans le cadre de l'ANR SPRINT(à laquelle nous avons participé et dont le but était d'étendre les connaissances et techniques afin d'obtenir une réactivité photo-induite sélective de SWNTC individuels),nos collègues de Nancy de l'institut Jean Lamour (IJL) ont développé une méthode de synthèse des nanotubes de carbone permettant de faire croitre des NTC sur un substrat à base de silice comportant un réseau de trous de 2 μ m^[40]. Passée une certaine longueur lors de leur croissance, ceux-ci tombent parfois en travers de ces trous, et seront donc suspendus dans le vide, libres de toutes interactions avec le substrat lui-même.

Environ 1% des nanotubes sous le laser résonne dans une poudre, laissant entrevoir le peu de chance de détecter un tube individuel si la gamme de chiralité des tubes utilisés est trop large. Cependant la grille étant composée de centaines de trous, il est possible de passer d'un tube à l'autre pour une même longueur d'onde jusqu'à ce que l'un d'eux résonne, le tout avec une excellente capacité de repérage comme celui montré en figure 15 (désigné par le sigle L45C56, ligne numéro 45 et colonne numéro 56).



Figure 15: Présentation d'un tube suspendu (images MEB en haut et MET dans l'encadré, obtenues par Xavier Devaux, Institut Jean Lamour, Nancy), de son spectre Raman résonnant et de la cartographie Raman correspondante faite sur l'intensité de la bande G (encadré de couleur verte, enregistrés par Emmanuel Dossot). Acquisition de deux fois 5 secondes, faite à 633nm, pour une puissance d'environ 1mW, avec un objectif x100 et un pas de 250nm. Etude dans le cadre de l'ANR SPRINT.

Le profil en résonance de ce tube est inhabituel par rapport à ce que l'on mesure sur des poudres de NTC : la bande G' domine le spectre. La cartographie Raman, construite simplement sur la fenêtre spectrale de la bande G, reproduit très bien la forme du nanotube visible sur les images MEB. Ainsi de nombreux tubes de ce type, individuels ou en fagots suspendus ont été analysés dans le cadre de l'ANR SPRINT (J.Y. Mevellec, X. Devaux, M. Dossot, B. Humbert).Seuls quelques-uns représentatifs de l'ensemble sont discutés dans cette partie, afin d'aider à interpréter nos résultats par la suite.

Une fois repéré en spectroscopie Raman un NTC suspendu, ainsi que son orientation spatiale et l'une de ses résonances, nous pouvons dans le meilleur des cas tenter de mesurer son profil de résonance (REP). L'un des plus jolis exemples obtenus par J.Y. Mevellec pour l'ANR SPRINT est donné en figure 16. Cette expérience a été obtenue grâce à une excitation accordable sur un laser titane:saphir avec un balayage allant de 746 à 785nm.



Figure 16: Gauche : Image MEB du tube suspendu au-dessus du trou L96C2 (ligne 96 colonne 2). Un autre tube est peut être présent sur le bord du trou. Droite : Etude multi-longueur d'onde d'un nanotube de carbone suspendu avec le spectromètre T64000 Horiba Jobin-Yvon. L'étude s'est faite de 746 à 785 nm avec un laser accordable Ti:Saphir (pas de 10 nm ou inférieur), un objectif x100.

Sur ces spectres, nous constatons tout d'abord que les intensités relatives varient fortement d'une longueur d'onde à l'autre. Pour une excitation à 785 nm sont observés : un mode RBM de faible intensité à 192 cm-1, une bande G très intense et à son maximum à 1592 cm-1, des

modes de combinaison (G+RBM) assez intense à environ 1750 cm⁻¹, et une relativement faible bande G' à 2560 cm⁻¹. Lors du balayage de 785 à 746 nm (de 12739 cm⁻¹ à 13405 cm⁻¹, soit 666 cm⁻¹ de balayage), le profil évolue singulièrement pour obtenir à 746 nm un profil équivalent de celui obtenu en Figure 15: la bande G' voit son intensité augmenter lorsque la longueur d'onde d'excitation diminue, avec un maximum atteint à 746 nm où elle atteint le triple de celle de la bande G, qui elle a été divisée par 5.Nous sortons enfin complètement de la résonance à 736 nm, le signal restant (que l'on retrouve également aux autres longueurs d'onde) étant dû au carbone amorphe déposé sur la grille lors de la croissance des tubes et des séances d'imagerie MEB (susceptibles par ailleurs d'élargir la fenêtre de résonance du tube en observation). Tout ceci est la marque des résonances en diffusion successives des différents modes de vibration du nanotube. Le meilleur ajustement de ces données expérimentales avec le diagramme de Kataura et les profils en résonance ci-dessus nous amène à un NTC de chiralité (14,3), avec une transition électronique S_{11} située à 922 nm (10851 cm⁻¹).Le filtre Notch n'est pas très adapté aux longueurs d'onde inférieures à 785 nm qui voient leur spectre coupé très haut en nombre d'onde, empêchant la détection d'éventuels autres RBM. Une étude multi-longueurs d'onde de ce type peut apporter beaucoup d'informations sur le REP du NTC en question, et donc sur sa structure, ses propriétés électroniques, ainsi que sur sa largeur de résonance Γ . Il aurait été cependant très long de changer de longueur d'onde avec un tel pas sur chaque tube résonnant que nous avons rencontré. Ainsi la plupart des tubes ont été étudiés sur deux ou trois longueurs d'onde.

Nos collègues de l'IJL ont également fait récemment l'acquisition d'un SMET dont la faible puissance du faisceau de 80 keV autorise l'observation de nos nanotubes avec une résolution de l'ordre de l'Angström sans les détruire, ce qui serait impossible avec un MET plus classique (dont la puissance est usuellement d'environ 200 keV et la résolution de l'ordre du nanomètre ou de la dizaine de nanomètre). Ce MET amélioré permet de visualiser directement la structure atomique du tube et, grâce aux images de diffraction associées, d'en estimer la chiralité. Notre première volonté sur ses échantillons était d'obtenir une cohérence entre nos analyses d'identification Raman de ces NTC avec l'analyse effectuée par MET par Xavier Devaux, comme nous allons le voir lors de l'exemple suivant, et non de multiplier des profils de résonance parfaits de NTC individuels.

Les tubes sont parfois plusieurs à tomber au-dessus des trous, formant de petites « structures toiles d'araignées » telles que celle visible en MEB sur la figure 17 et désignée par l'appellation L63C25. L'analyse du cliché de diffraction de ce tube a permis à notre collègue X. Devaux de proposer une chiralité possible : la (20,1). Pour confronter cette proposition à une analyse de diffusion Raman résonant du tube, des expériences ont été menées à 514 nm et à 633 nm (Figure 17).



Figure 17: en haut : Spectre du tube suspendu de chiralité supposée (20,1), à 514 nm (spectre du haut) et à 633 nm. Les intensités sur l'axe des ordonnées ont une unité arbitraire.

En bas : cartographie Raman à 633nm du tube suspendu au-dessus du trou, pour la bande RBM à 152 cm⁻¹ et la bande G à 1590 cm⁻¹. Pour plus de visibilité sur la cartographie rouge, les contours noirs représentent les parties du trou au-dessus et en dessous du tube, où aucun signal n'a été détecté. En bas à droite se trouve l'image MEB du tube étudié.

A 633 nm : nous détectons un RBM unique situé à 152 cm⁻¹, ainsi qu'une bande G à 1590 cm-1, sans bande G' (ou noyée dans le bruit). Aucune des bandes ne montre une intensité remarquable, et ne semble être en pleine résonance (ni incidente ni diffusante). **A 514 nm** : nous ne détectons plus de RBM, mais une bande G' à 2673nm, dont l'intensité est environ 2 fois supérieure à la bande G. Cette dernière voit par ailleurs son intensité diminuée et disparait dans le signal de carbone amorphe présent sur l'échantillon. Une cartographie sur l'ensemble du trou a été faite à 633 nm, montrant que les répartitions spatiales de la plage spectrale du

RBM et de la bande G concordent avec l'image MEB du tube traversant le trou sur toute sa longueur, la partie montante n'étant pas détectée ou résolue.

Par l'utilisation du diagramme de Kataura, le tube le plus proche de ces caractéristiques spectrales est le (**20,1**) avec un nombre d'onde de son RBM à 150 cm⁻¹ et une transition électronique **S**₃₃ à **620 nm** (**soit 16136 cm⁻¹**). A partir de ces paramètres « Kataura », le RBM résonnerait alors en diffusion pour une excitation à 614 nm, tandis que la bande G résonnerait à 560 nm et la G' à 532 nm. Ainsi **avec l'excitation à 15803 cm⁻¹** (**633 nm**), nous nous retrouvons 330 cm⁻¹ plus bas que la transition S₃₃ du tube. Les profils de résonance théoriques ont été calculés pour différentes valeurs de Γ . Nous retrouvons ces tendances spectrales avec un $\Gamma = 150 \text{ cm}^{-1}$, le spectre observé étant en légère prérésonance en excitation S₃₃), nous tombons dans le pied de la double résonance en diffusion de la bande G', où la résonance de la bande G est très faible, pour une même valeur de $\Gamma = 175 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 18b à titre indicatif, cf. légende).



Figure 18: Profils de résonance calculés à partir de l'équation II.3.3 pour le tube (20,1). L'origine correspond à la transition électronique S_{33} , a) la courbe bleue à l'intensité Raman de la bande G, la rouge à celle du RBM, et la noire à la bande G'(en b)). Les longueurs d'onde d'excitation E_L correspondant à 633 et 514 nm ont été placées. Attention cependant sur la figure b) à l'intensité de la bande G' qui est très probablement plus intense que celle affichée ici à cause de la double résonance. La figure b) n'est là qu'à titre indicatif.

Cette chiralité (20,1) est la plus probable d'après le diagramme de Kataura et les REP, et correspond bien à l'une des chiralités proposées d'après le cliché de diffraction MET.Sur une trentaine de tube, environ les trois-quarts des chiralités proposées grâce aux clichés de diffraction fournis par le SMET correspondaient à nos études d'identification par diffusion Raman Résonnante, et nous ont permis d'ajuster au mieux notre diagramme de Kataura afin qu'il soit plus représentatif de NTC isolés. Ces NTC suspendus nous servent également de référence pour la largeur de la fenêtre de résonnance Γ de NTC isolés, individuels ou en petit fagot.

> En interaction avec le substrat

Grâce aux études menées dans le cadre de l'ANR SPRINT sur les NTC suspendus, nous avons pu adapter notre approche pour étudier des NTC déposés sur substrat et manipulables par AFM. Dans le but de trouver quelques NTC vraiment individuels après dépôt sur un substrat fin de verre de silice pure ou de mica (qui s'avèrent rares), de nombreux tubes ou petits fagots (2 à 5 tubes) isolés ont été analysés par spectroscopie Raman. Nous allons dans cette partie décrire les résultats obtenus sur un fagot de NTC et les comparer à ceux obtenus pour les tubes suspendus décris ci-dessus.

La figure 19 représente la superposition d'images AFM et de cartographies Raman sur de grandes plages spatiales (cf. chapitre 2 pour les procédures de recalibrage et de repositionnement). Les cartographies de diffusion Raman résonnante ont été faites à 514 nm et 633 nm avec l'objectif x50 du Renishaw (Fig. 19a et b), ainsi qu'avec le spectromètre T64000 à 514 nm et avec un objectif x100 (Fig. 19c). Ces cartographies sont superposées aux images AFM de grands nanotubes de carbone en petit fagots longs de 90 µm sur un substrat de silicium (croissance par W. Kalback). Leurs positions AFM ont été surlignées en blanc sur les cartographies Raman pour une meilleure visualisation.

Ces cartographies, obtenues uniquement sur la zone spectrale de la bande G, montrent que les parties résonnantes à 514 et à 633 nm ne sont pas les mêmes. A 633 nm nous suivons jusqu'au bout un tube très résonant, partant du fagot1 supérieur et rejoignant le fagot2 inférieur au niveau de la première boucle (cercle bleu clair). A 514 nm, le signal de bande G est beaucoup moins continu tout le long de ces deux fagots. Nous remarquons en particulier que le signal disparait et apparait en plusieurs endroits : par exemple sur la partie haute à 514 nm, le signal

Raman disparait à l'endroit où le fagot1 se sépare en 2 parties (cercle jaune). Lorsque ces deux parties se rejoignent, le signal Raman ré-émerge. Si les tubes ne changent pas brutalement de chiralité d'une section à l'autre, quelles conditions pourraient impacter la résonance (et sa largeur Γ) de cette façon ? Nous pouvons imaginer qu'une interaction avec le substrat ou entre tube pourrait en être responsable. Nous proposons dans la suite de ce paragraphe II.3 quelques exemples amenant un début de réponse à ces questions.



Figure 19: cartographies de diffusion Raman résonnante de la bande G à a) 514nm avec l'objectif x 50 du Renishaw; b) à 633 nm avec l'objectif x50 du Renishaw; c) à 633 nmavec l'objectif x100 du spectromètre T64000. Ces cartographies sont superposées aux images AFM de nanotubes de carbone en petit fagot longs de 90 μm qui ont été surlignés en blanc pour une meilleure visualisation.

> Etudes de dépôts de NTC dispersés/isolés

Rappelons que les NTC déposés sur SiO2 utilisés ont été synthétisés par arc électrique chez Carbon Solution, et ont une pureté supérieure à 90% (peu d'impuretés de carbone amorphe et de métal catalytique). Ils ont également été retraités par plusieurs cycles d'ATG (de 20°C à 800°C sous Argon), supprimant carbone amorphe résiduel et réparant certains défauts. Dispersés dans de l'eau ultrapure et passés aux bains à ultrasons, ils sont déposés sous forme de goutte sur un substrat de verre de silice préalablement nettoyé. Aucun

surfactant n'a été utilisé afin d'éviter d'éventuels problèmes lors de la nanomanipulation. Le séchage se fait dans une salle ventilée isolée de toutes pollutions extérieures. Il est ensuite nécessaire de se familiariser avec la surface de l'échantillon en microscopies optique et AFM, pour identifier les principaux repères et les zones potentiellement intéressantes (par exemple une zone déjà sale à l'optique a peu de chance d'être utile à une expérience aboutie), puis de repérer des NTC isolés potentiellement individuels et suffisamment longs (de hauteur inférieure à 2 nm et de longueur supérieure à 500 nm par mesure AFM). Ceux satisfaisant ces pré-critères d'individualité ont été redressés et/ou déformés si nécessaire grâce à la pointe AFM en mode contact ^[41]. Afin d'éviter la propagation trop rapide de l'eau sur le substrat, ce qui pourrait être un inconvénient lors de déformations, l'environnement de la pièce a été contrôlée avec une humidité relative autour des 35%RH et une température ambiante (22°C) (cf. chapitre 2 pour plus de détails sur les conditions et précautions expérimentales).

Contrairement aux nanotubes de carbone multi feuillets, les SWNTC sont fragiles et une attention particulière doit être portée sur la vitesse et la force appliquées pendant les déformations. Le mode lithographie piloté par le logiciel en mode contact est utilisé avec une vitesse du cantilever de $0,2 \mu m/s$ et une force appliquée entre 500pN et 1nN. La figure 20 montre un exemple d'expérience menée sur un petit fagot isolé après dépôt sur substrat de silice. L'image AFM de la topographie de ce fagot, long de $2,2 \mu m$, est montrée. La partie centrale du fagot, de hauteur 2,5 nm, est trop haute pour ne correspondre qu'à un nanotube individuel. De plus plusieurs NTC sortant du centre sont distingués : à chaque extrémité, et un à la perpendiculaire de l'axe principal du fagot (cercle bleu fin en position 2 sur la figure 20).



Figure 20: <u>à gauche</u>, image AFM de la topographie d'un fagot de nanotubes, d'environ 2,2 μm de longueur. Plusieurs NTC sont visibles. Les zones 1,2 et 3 sont des zones pour lesquelles des différences sur le spectre Raman ont été constatées ; <u>à droite:</u> cartographie Raman faite sur la plage spectrale de la bande G avec les zones 1, 2 et 3 associées ; <u>milieu</u>: superposition de l'image AFM et de la cartographie Raman

Les zones 1, 2 et 3 sont des zones pour lesquelles des différences significatives sur le spectre Raman ont été constatées. Les résultats obtenus aux excitations de 458, 488, 514 et 633 nm sont résumés dans le tableau 1.

	RBM	G'	Remarques
458nm	1: aucun 2: 162 cm ⁻¹	1: 2700 cm ⁻¹ 2:aucune	G' forte (proche G)
488nm	1: aucun 2: 170cm ⁻¹ 3: 166cm ⁻¹	1: 2697 cm ⁻¹ 2: 2695 cm ⁻¹	RBM plus important en 2, faible en 3; les 3 bandes sont nettes
514nm	1: aucun 2: 169cm ⁻¹ 3: 166cm ⁻¹	1:2685 cm ⁻¹ 2:2677 cm ⁻¹	RBM faibles; G' forte en 2 et 3 (proche G en intensité)
633nm	1: 151 cm ⁻¹ 2: aucun 3: aucun	aucune	Pas d'autres RBM;

 Tableau 1 : Principaux résultats extraits de l'étude Raman multi-longueurs d'onde des bandes RBM et G' du fagot montré figure 20. Les termes en rouge correspondent au tube (20,1) suspendu décris précédemment.

Au moins trois tubes sont actifsà ces différentes longueurs d'onde dont deux sont identifiables sur le diagramme de Kataura :

- Le (14,6) en résonance d'excitation « dans le bleu » à 488 nm (20492 cm⁻¹)dont le RBM est à 170,9 cm⁻¹, et dont la transition électronique S₃₃ résonne à 491 nm (20372 cm⁻¹, soit 120 cm⁻¹ en dessous de l'excitation). Son RBM résonnerait alors parfaitement pour une excitation à 486 nm (20576 cm⁻¹, soit 84 cm⁻¹ en dessous de l'excitation), sa bande G à 455 nm et sa G' à 433 nm. Il correspondrait donc bien à la RBM plus forte détectée en position 2.
- Le (20,1) « dans le rouge » dont le RBM est à 150 cm⁻¹ et dont la transition électronique S₃₃résonne à 620 nm (16136 cm⁻¹).Son RBM résonnerait alors pour une excitation à 614 nm, sa bande G à 560 nm et sa G' à 532 nm. Il correspondrait donc bien au seulRBM détecté à 151 cm⁻¹en position 1 sur la partie centrale du tube à 633 nm et à la bande G' intense (2677 cm⁻¹) à 514 nm.

Il est cependant facile de se rendre compte de la difficulté à attribuer avec exactitude une identité à un signal Raman donné sur un petit fagot de ce genre. Alors que le faible RBM détecté à 169 cm⁻¹ pour 514nm pourrait correspondre au (14,6) (mais sans certitude), les autres RBMs (162 et 166 cm⁻¹) sont difficilement attribuables à une seule chiralité.De plus, la bande G étant visible à toutes les longueurs d'onde, elle n'est pas exploitable pour cet exercice de discrimination.Cependant, nous pouvons constater sur cet échantillon que le substrat de SiO2 influence peula diffusion Raman de notre tube. Son comportement en résonance est en effet exactement le même que l'autre tube (20,1) présenté précedemment que nous avions détecté lors des expériences sur les tubes suspendus: un RBM proche de 150cm-1, et une bande G' intense à 514 nm(proche en nombre d'onde, 2673 cm⁻¹ pour le tube suspendu contre 2677 cm⁻¹ pour le tube sur substrat).

Connaitre la valeur en nombre d'onde d'un RBM ainsi que des signaux Raman à d'autres longueur d'ondes n' est donc pas toujours suffisant. Il faudrait en plus être capable de connaître avec une bonne précision la largeur de résonance Γ , ce qui sans mesures à la fois des bandes Stokes et Anti-Stokes (cf. figure 9) se voit rarement dans la littérature reportant des résultats expérimentaux de NTCs individuels. L'échantillon que nous nous apprêtons à décrire nous a permis de donner une meilleure estimation de la largeur de résonance Γ d'un NTC isolé individuel par rapport à celle d'un petit fagot.

II.2.5 Contrôle/estimation de la largeur de fenêtre de résonance

Une approximation quantitative de la largeur de résonance Γ est généralement estimée à partir de spectres Stokes et Anti-Stokes expérimentaux obtenus grâce à une approche multilongueur d'ondes, comme le fait l'équipe de Dresselhaus^[34]. Ces données sont alors utilisées afin de calculer le ratio des intensités AS/S, et permettent de remonter au Γ à partir de l'équation II.3.5. Dans cette partie, nous allons montrer comment remonter à ce paramètre en se contentant uniquement des spectres Stokes, ainsi que les conditions susceptibles de le faire varier.

La figure 21a montre la topographie AFM d'un petit ensemble de NTC dont le diamètre estimé à partir des coupes transverses est de 1,2 nm. Sur cette image, le fagot est isolé et pourrait correspondre à un NTC individuel. Dans sa configuration initiale, celui-ci est courbé et proche à sa base d'une poussière (carbone amorphe) ou d'un défaut structurel du substrat. Les images suivantes montrent différentes images AFM à différentes étapes de manipulation par la pointe AFM, dont le but initial était le « redressement » du nanotube.



Figure 21: de gauche à droite, manipulation d'un nanotube de carbone. a) configuration initiale du tube courbé, sa base étant attachée à une « poussière » (carbone ou défaut structurel de la surface), que nous retrouvons sur les autres images et servant de repère spatial en x=0 et y=0. ;b) exemples de manipulation afin de redresser le tube. c) le tube est redressé sauf sur sa partie inférieure ; d) la partie inférieure a été éloigné du repère mais montre une certaine résistance à la manipulation, amenant à l'image e), disposition finale du tube s'avérant être un fagot de deux tubes se séparant.

Alors que toute la partie supérieure a été redressée sans rencontrer de soucis particuliers, nous n'arrivions pas à redresser la partie inférieure, comme visible sur les figures 21c et d. Un dernier essai donna cependant un résultat inattendu : l'ensemble du fagot « sauta » de façon similaire à un ressort avant de se séparer en deux branches, formant un « diapason » (dont les deux branches et la base font respectivement, par mesure AFM, ~ 0,8 nm et 1,4 nm de hauteur, et 1,2 μ m et 300 nm de longueur, cf. Figure 21e). Les deux branches semblent avoir subi un léger étirement pendant la manipulation, passant de 1,4 μ m de longueur initialement à 1,5 μ m sous sa forme finale. Cette forme s'avère idéale afin d'étudier les différences de résonance lorsque deux NTC individuels se rejoignent pour former un fagot de 2 tubes.

Les résultats obtenus sont synthétisés sur la figure 22. Deux longueurs d'onde ont permis d'obtenir des spectres et cartographies Raman d'intérêt : 633 nm (Fig.22a et b) et 514 nm (Fig.22c et d).



Figure 22: a) cartographie Raman du diapason à 633nm sur la bande G, seule la base est détectable révélant un nanotube de carbone métallique dont le RBM est très intense (b) ; c) cartographie Raman du diapason à 514 nm sur la bande G. Le spectre vert dans le spectre en (d) correspond au type de spectres obtenus à la base du diapason, tandis que le spectre bleu est obtenu sur la branche bleu superposé au signal de la cartographie correspondante. Le tube métallique et certains modes tels que le RBM et la bande G' du semi-conducteur ne sont visibles que lorsque les deux nanotubes se rejoignent pour former un fagot (formant la base du diapason). Les cartographies ont été faites en confocal à une puissance laser de 1mW, avec l'objectif x100, un pas de 0,2 µm. Polarisation orthogonale dans le sens du tube.

≻ A 633 nm (15802 cm⁻¹), un RBM intense et fin est détecté à 169 cm⁻¹. La bande G localisée à 1583 cm⁻¹ présente un fort profil métallique, faisant penser à un tube zigzag ou de chiralité proche situé en bout de branche sur le diagramme de Kataura (dû au trigonal warping effect). La bande G' à 2621 cm⁻¹ est d'intensité similaire à la bande G. Cependant d'après les calculs de REP de NTC individuels, il est peu probable que la bande G' et le RBM aient des intensités aussi proches en résonance diffusante si le tube est parfaitement seul et pur. De plus les cartographies Raman ne reproduisent pas la forme du diapason, comme seulement une tâche d'environ 0,7 µm de diamètre apparait (Fig. 22a). Cette partie active en spectroscopie Raman correspond à la base du diapason où les deux nanotubes se rejoignent. Quelle que soit la polarisation utilisée, aucune des deux branches n'apparait séparément à cette excitation jusqu'à ce qu'elles se rencontrent. Grâce au nombre d'onde du RBM pour une longueur d'excitation donnée, nous pouvons estimer sur notre courbe de Kataura que ce tube résonant à 633 nm peut être un (13,7) $(M_{11}^- = 14717 \ cm^{-1}; M_{11}^+ =$ 15809 cm^{-1}), un (17,2) $(M_{11}^- = 13908 \ cm^{-1}; \ M_{11}^+ = 15919 \ cm^{-1})$ ou un (18,0) $(M_{11}^- = 13908 \ cm^{-1}; \ M_{11}^+ = 15919 \ cm^{-1})$ 13910 cm^{-1} ; $M_{11}^+ = 16027 \ cm^{-1}$), ou un (**16,4**) ($M_{11}^- = 13908 \ cm^{-1}$; $M_{11}^+ = 16027 \ cm^{-1}$) 15602 cm⁻¹). Le (18,0) ou le (17,2) possèdent les RBM les plus proches de celui détecté (168,9 et 168,2 cm⁻¹ pour 169 cm⁻¹ expérimentalement), mais leur transition électronique M_{11}^+ sont à $16027-15802 = 225 \text{ cm}^{-1}$ et $16027-15919 = 117 \text{ cm}^{-1}$ au-dessus de la longueur d'onde d'excitation (côté Anti-Stokes), ce qui d'après leur REP ne peut pas conduire à un tel spectre où le RBM est prédominant. La chiralité décrivant le mieux le profil spectral à 633 nm est le (16,4), situé 200 cm⁻¹ en dessous de la longueur d'onde d'excitation (Figure 23) pour un Γ compris entre 100 et 150 cm⁻¹.

Nous avons ensuite testé cette structure à 514 nm (19455 cm⁻¹), pour une polarisation selon l'axe principal du tube (axiale) et une polarisation normale aux tubes (fig. 22c). Dans les deux cas au niveau de la **base du diapason**, un RBM à 181 cm⁻¹ est détecté, une bande G de type semi-conducteur intense à 1593 cm⁻¹, et une bande G' très faible (2687 cm⁻¹) apparaissent. En ce qui concerne **les branches**, si aucune des deux n'est détectée en configuration normale, l'une d'elle ressort clairement des cartographies via la présence de sa bande G en polarisation axiale (cf. Figure 22c et d), **sans RBM** et avec une bande G' recouverte par le bruit. D'après la valeur du RBM dans la base (Fig. 22d), la chiralité de cette branche active à 514 nm est évaluée à (**13,6**), de transition électronique S₃₃ = 18981 cm⁻¹, soit 474 cm⁻¹ en dessous de la longueur d'onde d'excitation.



Figure 23 : REP calculés pour le RBM (vert) et la bande G (bleu) du NTC métallique (16,4) détecté à 633 nm, et pour des Γ de 100 et 150 cm⁻¹

Afin d'interpréter nos résultats expérimentaux, les profils de résonance (REP) du RBM et de la bande G ont été calculés pour différentes largeurs de résonance Γ (Figure 24). La transition électronique d'un tube (13,6) est à $S_{33} = 18981$ cm⁻¹ soit 527 nm. D'après II.3.3, si nous souhaitons observer indépendamment les 3 bandes RBM, G et G' par résonance diffusante, nous devons utiliser les longueurs d'onde d'excitation suivantes :

RBM:
$$18981+180= 19161 \text{ cm}^{-1} = 522 \text{ nm}$$

G band: $18981+1593 = 20574 \text{ cm}^{-1} = 486 \text{ nm}$
G' band: $18981+2687 = 21668 \text{ cm}^{-1} = 462 \text{ nm}$

Le paramètre C_{\pm} au numérateur dans l'équation est considéré constant dans notre cas, les intensités des résonances simples incidentes et diffusantes sont donc équivalentes.

La première courbe REP avec un Γ de 30 cm⁻¹ correspondrait à NTC très pur, sans défauts ni surfactants, et sans interaction d'aucune sorte avec un substrat (quelques exemples de NTC suspendus étudiés pour l'ANR SPRINT s'approchaient de 60 cm⁻¹) (cf. Fig.24a). Pour la branche distinguée en cartographie Raman à 514 nm, seule la bande G est détectée (spectre bleu de la Fig. 22 c et d). D'après la figure 24a toutes les bandes sont très faibles voir silencieuses à 514 nm, figurée par une barre verte située à 454 cm⁻¹ (13 nm) de la transition électronique (origine du graphe) : le Γ expérimental est supérieur à 30 cm⁻¹. De plus dans
notre cas, le diapason a été déposé sur un substrat de verre de silice. Malgré le traitement thermique nous pouvons voir certaines impuretés sur le substrat provenant peut être de l'eau. Sa largeur de résonance est donc très probablement supérieure à cette valeur.

La figure 24b montre le profil de résonance du RBM et de la bande G pour Γ = 75 cm⁻¹. Pour cette largeur de résonance, la bande G résonne légèrement tandis que le RBM reste très faible.

Augmentons encore la valeur de Γ à **150 cm⁻¹**. La bande G est toujours prédominante sur le REP à 474 cm⁻¹ mais le RBM commence à apparaître (les courbes ne sont plus nulles à cet endroit). Cela correspond exactement à ce que nous avons mesuré à 514 cm⁻¹ lorsque les deux branches se rejoignent à la base du diapason (spectre vert sur la figure 22d).



Figure 24 : Profils de résonance calculés à partir de l'équation II.3.3 pour le tube (13,6). L'origine correspond à la transition électronique S_{33} , a) la courbe bleue à l'intensité Raman de la bande G, la rouge à celle du RBM. La longueur d'onde d'excitation E_L = 514 nm est indiquée.

Nous pouvons conclure que même pour un petit bundle de deux ou trois tubes, la largeur de résonance est immédiatement élargie jusqu'à environ 150 cm⁻¹. Cet élargissement est également probablement responsable de la détection du nanotube métallique à 633 nm uniquement à la base et non sur l'une des branches du diapason. Moins le nombre de NTC sous le laser est grand, plus la largeur de la fenêtre de résonance diminue : les pics sont plus fins et plus intenses. Les règles de détection en spectroscopie Raman étant modifiées même dans le cas d'un fagot de seulement deux nanotubes de carbone ^[42], l'attribution d'un NTC individuel sur un diagramme de Kataura doit être fait avec soin : un seul RBM trouvé pour plusieurs longueurs d'onde et polarisations testées en plus d'une résonance très fine (Γ =75 cm⁻¹) est la seule façon de s'assurer de **l'individualité d'un tube** (figure 25).



Figure 25: Résumé des différentes valeurs de largeur de désonance aux différents endroits du diapason

Ainsi les rares valeurs expérimentales de largeurs de résonance disponibles dans la littérature descendent rarement en dessous de 200 cm⁻¹ [³⁴] : Fantini présenta des NTC dans du SDS de Γ = 484 cm⁻¹ [⁴³] et Cronin un Γ allant de 226 à 597 cm⁻¹ pour des SWNTC isolés [⁴⁴]. Il est probable que très peu de nanotubes réellement individuels aient été observés jusqu'ici. Jorio fût l'un des seuls (mais déjà en 2001) à proposer un Γ = 65 cm⁻¹ pour des NTC individuels sur substrat de SiO₂ [^{43,45}].

II.2.6 Conséquences de déformations par AFM sur la structure et la diffusion Raman de NTC individuels

Nous avons pu également suivre les conséquences d'une déformation mécanique appliquée à un petit ensemble isolé de NTC, avec l'aide de nos collègues de l'IMN. Une déformation par pointe AFM a été produite étape par étape. L'analyse fine des images AFM permet d'extraire les caractéristiques mécaniques du tube contraint. Une analyse Raman de chaque étape de la déformation sera présentée pour les longueurs d'onde d'intérêt (principalement 633 nm et 514 nm), mettant en avant des changements de profils de diffusion

Raman et de caractéristiques de résonance. Ces observations peu courantes dans la littérature seront ensuite expliquées à l'aide de modélisations de dynamique moléculaire classique (MD) pour les modes Raman et de densités d'états électroniques (*Density of States*, DOS) utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT). Ces modélisations nous fourniront des voies d'interprétation sur la structure ainsi que sur les propriétés électroniques et vibrationnelles du nanotube déformé.

Le mode contact de l'AFM a été utilisé afin de mettre en évidence et de sélectionner des nanotubes ou de petits fagots isolés sur le substrat. Quand un fagot pouvant présenter un SWNTC potentiellement individuel est identifié à partir de son profil de hauteur, la spectroscopie Raman est effectuée le long de ce tube afin de déterminer avec précision son diamètre et sa chiralité ainsi que pour s'assurer de son individualité, comme dans le cas du diapason décrit précédemment. Un ensemble de NTC isolé de ce type a été trouvé de diamètre d = 1,45 nm et de longueur L = 1,6 µm. La figure 26a le présente dans sa configuration initiale sans déformation.



Figure 26: Figure résumant l'expérience: image AFM du NTC a) avant et b) après déformation. Différentes zones du tube ont été numérotées; c)et d) Spectres associés aux différentes zones numérotées sur l'image AFM pour le tube non déformé (c) et déformé (d).Pour le point numéro 2 (courbe) le spectre rouge a été obtenu à 633 nm et le vert à 514 nm.

α- Comportement mécanique

Une fois les images AFM de chaque étape enregistrées, notre collègue Stéphane Cuenot nous a fait profiter de son expertise afin d'extraire les caractéristiques mécaniques du NTC déformé ^[46–48]. La pointe AFM est ensuite utilisée pour déformer de manière contrôlée le nanotube en appliquant une contrainte latérale en son milieu. La forme déformée représentée Figure 26b correspond à la configuration d'équilibre mécanique du tube où la déformation élastique induite dans le tube compense les forces de frottements présentes avec le substrat. Lorsque le nanotube est élastiquement déformé par la pointe, l'énergie de déformation est « stockée » dans les parties coudées du nanotube et les forces de frottement NTC-substrat permettent de maintenir la déformation du tube sur le substrat. La distribution de cette énergie de déformation étant directement proportionnelle au carré de la courbure locale, elle sera plus grande dans la région où le nanotube présente le plus petit rayon de courbure. Dans la configuration de la figure 27b, le rayon minimal de courbure (Rc) est mesuré à Rc1= 50 nm dans la région la plus courbée. Nous avons poussé la déformation plus loin suivant la même procédure mais avec une distance parcourue par la pointe plus importante. Le résultat de cette manipulation (Figure 27c) donne un rayon de courbure minimum de Rc2 = 35 nm. Ces deux rayons de courbure étant plus de 10 fois supérieurs au diamètre du nanotube, ce dernier est déformé dans son régime élastique ^[47]. Les déformations imposées, caractérisées par la contrainte maximale d/2Rc estimée à 1,45% pour la première déformation et 2% pour la seconde, induisent à la fois un étirement des liaisons C-C sur la paroi externe (par rapport à la courbure) du NTC et une contrainte de compression sur la paroi interne. La déformation étant de plus en plus importante, la section transversale du nanotube est continument déformée d'une forme circulaire à une légère ovalisation à cause des effets de Brazier ^[49–51]. Cette ovalisation graduelle et contrôlable n'est pas homogène sur l'ensemble de la longueur du tube, ses extrémités restant circulaires ^[49]. Au cours de la flexion, il était crucial de rester en dessous de l'angle critique de flexion (associé au rayon de courbure critique Rc*) pour lequel le tube s'effondre sur lui-même, et éviter qu'il ne forme un « coude » (kink en anglais) ^[52–54]. Ce rayon critique est dépendant du diamètre du tube par la relation $d^{2}/0.0738$ ^[53,55]. Pour un SWNTC dont le ratio L/d est supérieur à 50, Rc* est peu dépendant de la chiralité et de la longueur du tube. Ainsi pour notre nanotube, nous avons un Rc* de 28,5 nm, inférieur à Rc2 et Rc1, permettant de supposer qu'aucun effondrement du tube sur lui-même n'a eu lieu durant notre expérience, et ce même après la seconde déformation.



Figure 27: Trois étapes de la déformation: a) non déformé; b) première déformation et c) seconde déformation

β- Résultats de la spectroscopie Raman Résonant multi-longueur d'onde

L'analyse s'est faite généralement avec une puissance du laser incident comprise entre 1 et 5 mW, suffisamment forte pour être sûr de détecter un NTC en résonance. Avec les temps d'acquisition sur chaque point utilisés, aucun glissement du nombre d'onde de la bande G n'a été observé, permettant de s'assurer qu'aucun échauffement local important n'ait eu lieu, évitant ainsi d'éventuelles dégradations pouvant fausser nos déductions. Les cartographies sont faites avec un pas de 100 nm, et en mode confocal afin d'augmenter leur résolution spatiale quand les conditions de détection le permettent. Bien que plusieurs longueur d'onde aient été testées, les résultats présentés ici sont ceux correspondant aux longueurs d'onde les plus pertinentes pour notre discussion, soit 514 nm et 633 nm (ce fagot isolé n'ayant par exemple jamais résonné à 785 nm). Les résultats obtenus sont résumés sur la figure 28.



Figure 28: Analyse AFM (α), spectres bruts Raman (β) et cartographies Raman correspondantes (γ) à 633 et 514 nm du fagot a) avant déformation ; b) après première déformation c) après une seconde déformation. Les numéros 1, 2 et 3 correspondent à certaines zones du fagot sur les images AFM. Ils permettent de relier les spectres Raman en (β) aux images AFM et aux cartographies Raman correspondantes en (γ). Des baselines ont été appliquées pour supprimer le fond dû à la silice sur les spectres Raman. Puissance 1mW, objectif x100, mode confocal, pas des cartographies de 100 nm. Polarisation orthogonale dans le sens-dutube

Identification des chiralités présentes dans le fagot de NTC

Notre couplage AFM/Raman nous a permis de détecter deux tubes :

- un à 633 nm, révélant une bande G très fine à 1590 cm⁻¹, un seul RBM à 168 cm⁻¹ relativement intense (moitié de la bande G), et une bande G' absente, indiquant une résonance très fine de ce NTC. D'après le diagramme de Kataura, ce tube ne peut pas être détecté à 514 nm. Sur le diagramme de Kataura, quatre chiralités dans leur transition M_{11}^+ sont envisageables : le (**17,2**) (M_{11}^+ = 15919 cm⁻¹, RBM à 168,2 cm⁻¹), le (**18,0**) (M_{11}^+ = 16027 cm⁻¹, RBM à 168,9 cm⁻¹), le (**12,9**) (M_{11}^+ = 15067 cm⁻¹, RBM à 166,8 cm⁻¹), ou le (**16,4**) (M_{11}^+ = 15612 cm⁻¹, RBM à 166,1 cm⁻¹).

Afin de pouvoir départager ces différentes chiralités, en apparence très proches les unes des autres en RBM et en énergie de transition électronique, nous calculons les REP pour chacune d'entre elles (Figure 29). Le fagot étant composé de deux NTC, l'exemple du diapason nous permet d'utiliser pour les REP une même largeur de résonance Γ de 150 cm⁻¹ pour les quatre chiralités envisagées à 633 nm. Nous pouvons voir pour les chiralités (12,9), (16,4) que les rapports d'intensité sur les REP entre le RBM et la bande G ne correspondent pas aux rapports RBM/G expérimentaux. Le (17,2) est celui décrivant le profil spectral obtenu à 514 nm (un RBM deux fois moins intense que la bande G), et est donc la chiralité la plus probable pour le NTC observé à 514 nm.

- Un à 514 nm (19455 cm⁻¹), dont le nombre d'onde du RBM d'intensité assez faible est de 157 cm⁻¹, une bande G intense à 1592 cm⁻¹, et une bande G' environ 2670 cm⁻¹ (spectre vert sur la figure 28 c β). Selon la même méthode d'identification que précédemment, ces données ont permis de l'identifier comme étant un semi-conducteur de chiralité (**15,7**) (de transition $S_{33} = 18866 \ cm^{-1}$, RBM à 157,1 cm⁻¹).

Enfin notons la quasi-absence de la bande D de nos tubes, ce qui est le reflet de leur haut taux de pureté et de la rareté des défauts structurels.



Figure 29: Profils de résonance (REP) à Γ =150 cm⁻¹ du RBM et de la bande G calculés à partir de l'équation II.3.3 pour les tubes (17,2), (18,0), (12,9) et (16,4) dans leur transition électronique M_{11}^+ (de haut en bas). L'origine correspond aux transitions électroniques. La longueur d'onde d'excitation 633 nm est indiquée sur chaque REP par un trait orange.

Comme présenté sur la figure 28a **avant déformation**, l'ensemble de NTC montre un profil Raman uniforme sur la cartographie, aucune variation du spectre du (12,9) n'est observée le long du tube. Certains de pouvoir le détecter à cette longueur d'onde d'excitation et donc d'être capable d'observer d'éventuels changements de spectre, nous avons alors déformé notre NTC avec la pointe AFM, en mode contact et perpendiculairement à l'axe principal du tube. La figure 28b α montre une image AFM de cette **première déformation**. La spectroscopie Raman ne montre pas de changement particulier pour cette **première déformation à 633nm**, si ce n'est **un élargissement de la base de la bande G et une diminution de son intensité à l'endroit correspondant à la courbure du tube** (spectre rouge sur la figure 28b β par rapport au spectre bleu correspondant au reste du tube). La cartographie Raman révèle aussi l'apparition d'un « creux de diffusion » sur son bord gauche au niveau de la zone 2 (côté opposé à la déformation).

La première déformation étant douce, nous décidons de pousser la courbure plus loin avec la pointe AFM (seconde déformation Figure 28c). La hauteur du tube est cette fois ci légèrement plus élevée (d'environ 0,2 nm) dans la courbure du tube mais aucune conclusion ne peut être donnée sur sa forme à cause de l'imprécision des mesures AFM à cette échelle (figure $28c\alpha$). Les mesures Raman nous donnent quant à elle plus d'informations (figure $28c\beta$ et cy). En effet, si le signal sur le reste du tube ne change pas, nous n'observons plus le signal du métallique (17,2) au niveau de la courbure du nanotube, qu'il s'agisse de RBM, de bande G ou G' à 633 nm pour cette seconde déformation. Puisque les caractéristiques mécaniques ci-dessus nous informent que le tube n'a pas subi d'effondrement, de type «kink», il doit toujours être capable de diffuser : seul un changement dans le comportement de la résonance du tube peut expliquer ce « mutisme » localisé. A 514 nm (spectre et cartographie sur les figures 28cß et cy), hormis le fait que le signal du semi-conducteur (15,7) soit présent sur l'ensemble du fagot, nous le détectons cette fois-ci également dans la courbure induite par AFM. Aucun shift des différentes bandes n'est détecté entre la courbure et le reste du tube. Cependant la bande G a quant à elle vivement changé : 5 ou 6 bandes sont visibles sur le spectre Raman (figure 28cβ, également observées par Kawata et son équipe en TERS en 2013 [56]), et ce uniquement dans la courbure du tube. Ces résultats sont mis en évidence par une analyse BPSS présentée en figure 30, sous forme de cartographies de répartition spatiale des sources séparées par analyse statistique.



Figure 30: Analyse BPSS des cartographies Raman obtenues pour les différentes déformations du fagot, a) avant déformation, b1) après seconde déformation à 633 nm, et b2) après seconde déformation à 514 nm. Les spectres sont issus des zones des cartographies indiquées par les flèches. Chaque couleur sur les cartographies BPSS correspond à une source, où le profil du spectre Raman a changé par rapport aux sources voisines.

Les spectres et les cartographies présentés Figure 30 sont tous obtenus après traitement des données brutes par BPSS, comme décrit à la fin du chapitre 2. Ce traitement nous permet une meilleure vision de ce qu'il se passe sur l'ensemble du fagot grâce à la séparation de sources: des zones distinctes où des phénomènes différents se produisent seront mises en avant. De plus, cela nous permet de bien reproduire la forme du NTC avec des cartographies de meilleure résolution spatiale. Les spectres représentés dans cette partie sont reliés à leur source spatiale par des flèches et des couleurs correspondantes. Nous retrouvons bien la sortie de résonance à 633 nm après la seconde déformation. La cartographie BPSS à 514nm, qui reproduit très bien la forme du fagot, montre clairement différentes zones dont la zone en rouge autour de la courbure où l'on retrouve une source correspondant à la bande G éclatée.

	Chiralité (n,m)	RBM	E _{ii}	Remarques	Γ (cm⁻¹)
633nm (15802 cm ⁻¹)	(17,2)	168 cm ⁻¹	15919 cm ⁻¹	Pré-résonance incidente	100-150
514nm (19455 cm ⁻¹)	(15,7)	157 cm ⁻¹	18866 cm ⁻¹		100-150

Le tableau 2 résume les résultats de l'identification des deux NTC composant ce fagot.

Tableau 2 : Résumé des résultats de l'identification des deux NTC composant le fagot déformé

Un changement de résonance a été observé pour le semi-métallique (17,2) et nous pouvons nous poser la question de savoir s'il participe ou non à l'intensité de la bande G détectée dans la courbe du tube à 514 nm. Dans l'hypothèse que toutes les transitions électroniques subissent un glissement de leur résonance, et que si le décalage s'était fait vers les basses longueurs d'onde et en particulier à 514 nm, nous aurions pu détecter son RBM à 168 cm⁻¹ ou une bande G' typique des tubes métalliques (entre 2600 et 2650 cm⁻¹) ce qui n'est pas le cas ici. Il aurait été bien de pouvoir tester ce nanotube métallique à d'autres longueurs d'onde avec un pas plus fin (533, 561, 594, 641 nm etc...) jusqu'à ce que ce qu'un signal apparaisse uniquement dans la courbe (avec idéalement le reste du nanotube silencieux). Malheureusement notre échantillon s'étant dégradé rapidement, nous n'avons pu pousser l'analyse de la diffusion Raman plus loin et ne pouvons estimer avec exactitude dans quel sens le décalage de résonance a eu lieu (plus haut ou plus bas en longueur d'onde) ni donner une estimation de sa valeur en énergie.

Pourquoi le tube métallique est-il le seul à subir un changement de sa résonance tandis que le semi-conducteur voit sa bande G attribuée d'une multiplicité « anormale » ? Quand un NTC est déplacé de sa position initiale, la déformation peut induire un allongement, une compression, ou un roulement de sa structure en fonction de la force des interactions de Van der Walls entre le substrat et le nanotube, ainsi que de la force exercée. Le nanotube étant localement courbé, son arrangement atomique a été modifié. Un changement local de sa symétrie au niveau et autour de la courbe est induit, ce qui affecte fortement la résonance du tube à cet endroit. Le groupe de Dresselhaus notamment a étudié l'influence de déformations importantes (de type *kink* ou au comportement mécanique à l'AFM différent du nôtre) appliquées à de petits fagots de tubes, et avait observé des shifts de la bande G et du RBM ^[34,57,58]. Cependant son étude ne s'est limité qu'à une longueur d'onde (633 nm), et le shift de

son RBM pourrait en réalité correspondre à d'autres chiralités présentes dans ce fagot. Un autre de leurs papiers présente également des calculs de DOS, en particulier de NTC métalliques et évoque des changements de résonance ^[59]. Yano et al. montrèrent un shift de la composante G⁻ de la bande G tandis que la composante G⁺ ne serait pas affectée ^[56]. Gao et Duan signalait un shift des différents modes de la bande G sous une contrainte de torsion via des calculs Ab Initio et la dépendance en chiralité ^[60,61]. Yang et al. publièrent des calculs de tube collapsés appliqués à des fagots sous pression hydrostatiques ^[62]. L'équipe de Kawata s'est également intéressée en 2013 à ces déformations en utilisant du TERS comme moyen de détection. Elle constata la transition d'un tube semi-conducteur en tube métallique ^[56,63]et la levée de dégénérescence de la bande G d'un NTC supposé individuel, mais contrairement à notre expérience n'observèrent pas de changement direct de la résonance, possiblement à cause de la résonance large des plasmons de surface de leur pointe TERS (cf. chapitre 4). Lebedkin fût probablement l'un des premiers en 2006 à constater un élargissement et une diminution de l'intensité du RBM et de la bande G par spectroscopie Raman résonante lors de déformations « non contrôlées » faites par presse à enclume de diamant (DAC) [64]. Ainsi plusieurs effets sont présents dans la littérature, et aucun ne constate expérimentalement à la fois le changement de résonance et l'éclatement de la bande G, ni l'accumulation de ses effets sur un seul fagot, tout ceci mettant en avant la richesse en informations des méthodes multilongueurs d'onde telle que la nôtre, indispensables à l'aboutissement d'une étude la plus complète possible sur les nanotubes de carbone individuels. Nos collègues nous ont aidé à compléter ces résultats AFM/Raman expérimentaux par des calculs de dynamique moléculaire (MD) et de densités d'état électronique (DOS) par DFT afin d'expliquer respectivement les nombreuses bandes visibles au niveau de la bande G et le décalage de la résonance.

γ- Résultats de la simulation de dynamique moléculaire

Dans le but d'expliquer l'apparition de bandes supplémentaires au niveau de la bande G, nous avons effectué avec nos collègues théoriciens (Chris Ewels, Dogan Erbahar) des calculs de dynamique moléculaire classique (MD) afin d'étudier les déformations structurelles d'un NTC sous contrainte et de diamètre proche du notre. La méthode détaillée dans la suite de ce paragraphe est ici donné pour information. Un système de cluster (ensemble ordonné d'un petit nombre d'atomes) de 39 mailles primitives d'un SWNTC (12,9) (de RBM situé à 166,8 cm-1, relativement proche du métallique (17,2) de RBM 168,2 cm-1 détecté lors de l'analyse Raman) a été utilisé, et pour lequel les extrémités ont été terminées par de l'hydrogène. Deux atomes de carbone à chaque extrémité sont gardés fixes (zone figée, nos extrémités ne semblent effectivement pas bouger durant la déformation expérimentalement). Un thermostat de Nose-Hoover (Nose 1984, Hoover 1985) est alors employé afin de garder le système à 5 K durant les simulations. Cette température basse a été choisie afin d'éviter les effets de destruction des modes de hautes longueur d'onde (rompant les liaisons des atomes fixés à l'extrémité du tube. Nous évitons alors les artéfacts aux extrémités). Les interactions entre les atomes ont été traitées par potentiel AIREBO (Stuart 2000) implémenté dans le code PLAMMPS (Plimpton 1995). Le temps d'intégration est de 1 fs.

Afin de modéliser les déformations de la pointe AFM, nous avons utilisé un champ de force de rappel harmonique symétrique de rayon 100 nm, poussant le milieu du tube perpendiculairement à son axe principal avec une vitesse de 0,1 Ang/ps (environ 10 µm/s, soit environ 10 fois plus rapidement que notre pointe AFM). Puisque l'altération de la bande G est issue de la région la plus courbée du nanotube, nous avons porté une attention particulière à la section médiane du tube. Afin de pouvoir comparer calculs et expériences, la contrainte fut évaluée via la position de 80 atomes disposés sur une même ligne le long du bord du nanotube. Ses calculs, tracés figure 31, montrent qu'il est possible d'atteindre une déformation de 2,25 % avant que le tube ne se casse au niveau des atomes fixés. Notre tube ne s'est pas cassé durant notre expérience, comme le confirme les mesures mécaniques précédemment décrites, confirmant le fait que cette valeur n'a pas été atteinte suite aux déformations AFM.



Figure 31: taux de déformation du nanotube en fonction du temps. Le tube s'effondre pour une contrainte appliquée de 2,25%

La figure 32a montre les trois étapes de la déformation : α - le tube non déformé, β première déformation, et la déformation la plus forte en γ . Comme rappelé par les spectres de la Figure 32b, la bande G ne se fragmente en plusieurs bandes fines que pour la dernière déformation. Lors de la première déformation, seul un élargissement de la base de la bande G est observé, signe usuel d'une contrainte mécanique. Les figures **32c**), **d**) et **e**) montrent les modélisations MD correspondantes. Nous avons étudié le comportement vibratoire sur un échantillon de 180 atomes exposé figure **32e**) via la procédure suivante : le champ de force a été arrêté pour plusieurs valeurs de déformation, le système équilibré et un nouveau calcul lancé permettant d'enregistrer les distances des liaisons C-C à chaque étape de la simulation.



Figure 32: a) Trois étapes de la déformation: α -avant déformation, β -première déformation, γ -seconde déformation (la plus importante) b) Spectres Raman bruts obtenus dans les zones 1 et 2 du fagot de NTC pour la seconde déformation, à 633nm et 514nm. c) Superposition de signaux issus des liaisons C-C de la partie médiane du NTC avant déformation ; d) Même superposition qu'en c) pour le tube soumis à une déformation d'1% ; (f) Représentation de la partie médiane du tube pour laquelle les analyses FFT ont été menées sous un taux de déformation de 1%. Les liaisons sont coloriées « en arc en ciel » en fonction de leurs fréquences d'étirements visibles, attribuées des mêmes couleurs en d). f) Spectre de la bande G éclatée à 514 nm après traitement BPSS. Nous retrouvons particulièrement bien les différentes composantes calculés par MD.

Ces distances étant en fonction du temps, nous avons utilisé une transformée de Fourier (FFT) pour obtenir le spectre en fréquence. Les fréquences présentant les plus grandes intensités pour chaque liaison C-C étirée (élargie d'une fonction Gaussienne) sont retenues (figure 32 c et d). Elles correspondent alors à une contribution de la bande G. Ces résultats sont exprimés figure 32 c et d. La figure 32c correspond au cas du tube non contraint : la bande G est ici répartie autour d'une certaine valeur et affiche un caractère uniforme. Cependant pour une déformation de 1% sur le système, une séparation de la bande G en plusieurs pics apparait

(figure 32d). Afin d'attribuer chaque contribution de la bande G à sa liaison C-C sur la structure du tube (figure 32e), un code couleur (en arc-en-ciel) a été utilisé associant chaque liaison à sa fréquence de vibration. Il est clairement visible que les pics de haute fréquence sont issus de la partie basse du tube en contact avec le champ de force (simulant la pointe AFM), tandis que les fréquences moyennes et basses correspondent aux parties latérales et supérieures du tube. Ces calculs MD sont en très bonne corrélation avec le traitement BPSS du spectre Raman expérimental de la bande G éclatée. Ce phénomène d'éclatement peut donc avoir lieu autant dans un NTC semi-conducteur (expérimentalement avec le (15,7)) que dans un NTC semi-métallique (confirmé par modélisation avec le (12,9)). Il est donc très probable que notre NTC métallique (17,2) expérimental ait subi cet éclatement de sa bande G en plus du changement de résonance dans la courbe.

Le décalage de la zone de la bande G (ici autour de 1740 cm⁻¹) par rapport à sa valeur expérimentale (1590 cm⁻¹) est dû au modèle de liaison harmonique et au potentiel AIREBO utilisés, surestimant toujours les valeurs des fréquences calculées.

Alors que ce modèle explique directement la levée de dégénérescence de la bande G observée expérimentalement, nous avons également cherché une explication au changement de résonance grâce à des calculs de densités d'état électronique du tube par DFT.

δ- Résultats de la simulation DFT : calculs de densités d'états électroniques (DoS)

Comme évoqué précédemment, le spectre Raman résonant à 633 nm (1,96 eV) de notre NTC disparait dans la courbe après déformation par la pointe AFM, suggérant que cette section est hors résonance. Afin d'étudier le décalage de la fréquence de résonance, trois modèles DFT utilisant une énergie d'échange-corrélation par approximation de la densité locale (LDA) ont été construits par Jeremy Rio : l'un avec un semi-conducteur (20,0) (très proche du (15,7) détecté à 514 nm), un second avec un NTC métallique (11,11), et le troisième avec un semi-métallique (18,0). Ces NTC « métalliques » possèdent un diamètre similaire au (17,2) détecté expérimentalement à 633nm et au (12,9) des modélisations MD, mais des cellules élémentaires plus petites réduisant le temps de calcul. Ces derniers possèdent en effet un nombre d'atomes très important dans leur cellule élémentaire et sont très long à modéliser.

• Méthodes

Tout comme pour les calculs MD, les méthodes sont données à titre informatif. Ces calculs, réalisés avec AIMPRO, sont fondés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électroniques (DFT), en utilisant des d'ondes planes. Afin de ne pas faire diverger le calcul en

énergie, un seuil de coupure de 150 Hartrees (Ha) est employé sur l'énergie. Des pseudopotentiels relativistes générés par Hatrwigsen, Goedecker et Hutter ont été utilisés, ainsi que 38 fonctions Gaussiennes comme ensemble de base pour le carbone. Des conditions limites périodiques sont appliquées via des supercellules dont les tailles ont été choisies de sorte à ce que la distance de vide entre les deux nanotubes de carbone soit supérieure à 15 Å afin d'éviter toutes interactions indésirables. L'occupation des niveaux électroniques est obtenue via la fonction d'occupation de Fermi avec kT= 0,04 eV. Les énergies absolues convergent en dessous de 10⁻⁵ Ha. Les positions atomiques et les paramètres de maille sont géométriquement optimisés jusqu'à ce que le changement maximum d'une position atomique pour une itération donnée chute en dessous de 10⁻⁴ a₀ (a₀ étant le rayon de Bohr). La cellule élémentaire hexagonale est composée du nombre d'atome déterminé dans le tableau 3 ci-dessous (en fonction du type de tube étudié). Les densités d'états sont calculées avec un élargissement de l'énergie faites par une Gaussienne de largeur à mi-hauteur 0,01 eV.

Chiralité	Туре	Diamètre	Nombre d'atomes dans la cellule élémentaire
(12.9)	Semi-métallique	14.30 Å	444
(20.0)	Semi-conducteur	15.66 Å	80
(11.11)	Métallique	14.84 Å	44
(18.0)	Semi-métallique	14.03 Å	72

Tableau 3 : Chiralité, « type » électronique, diamètre, et nombre d'atomes présents dans la cellule élémentaire du NTC (12,9), et des NTC (20,0), (11,11) et (18,0) modélisés par DFT. Le (12,9) possède un nombre d'atomes trop grand pour être modélisé.

Ces modèles de nanotubes ont été soumis à deux modes de déformation : compression/étirement selon l'axe principal du tube et distorsion de la section transversale du tube (déformation ellipsoïdale jusqu'au tube collapsé). A noter que l'approximation de la densité locale (LDA) sous-estime la valeur des gaps, par rapport à la réalité expérimentale. Ces calculs sont donc à visée qualitative.

> Déformation axiale (compression/extension)

La figure 33 montre la densité d'état des trois chiralités NTC lorsqu'elles sont soumises à une extension et à une compression dans son axe (jusque $\pm 2\%$).

Dans un premier temps pour le **tube semi-conducteur (20,0) (Figure 33a)**, nous observons que l'énergie de la première transition S_{11} diminue avec une extension et augmente avec la compression. Inversement pour la seconde et la troisième transition, l'énergie augmente avec l'extension et diminue avec une compression de la maille.



Figure 33 :a) Densité d'état pour le nanotube semi-conducteur (20,0) pour différentes déformations axiales (élongation de 0,5 à 2% et compression de -0,5 à -2%). Le nanotube non contraint (0%) de référence est en bleu clair. b) Evolution en énergie des singularités de Van Hove pour les trois premières transitions S_{11} , S_{22} , S_{33} en fonction de la déformation appliquée (S_{33} ' étant la transition trois mais en considérant l'autre singularité de VH issue de la levée de dégénérescence de la S_{33} du NTC non contraint). Deux potentielles énergies d'excitation de 2,14 eV (580 nm) et 1,96 eV (633 nm) sont indiquées pour référence.

Une levée de dégénérescence de la troisième singularité du côté de la bande de valence semble également apparaître, évoluant inversement selon la tension appliquée au tube. Les décalages des singularités de VH sont également plus importants pour les états occupés de la bande de valence. Nous voyons en particulier que la transition S₃₃ passe de 1,96 eV (633nm) pour le tube non contraint à 2,14 eV pour une élongation de 1,5%. Ce type de déformation axiale serait donc suffisant pour que la résonance d'un tube semi-conducteur bouge.

Le tube semi-métallique (18,0) (Figure 33b) est soumis au *trigonal warping effect*, et devrait voir son DOS changer également pour ce type de contrainte: tout comme pour le semi-conducteur, les deux premières VHS se rapprochent dans le cas d'une extension, elles s'éloignent dans le cas d'une compression. Un pseudo-gap s'ouvre avec les deux types de déformation. Dans le cas d'un semi-métallique (non armchair), une contrainte axiale pourrait donc avoir également une influence sur la diffusion Raman résonante. Ces évolutions de l'énergie des trois premières transitions entre singularités de Van Hove (VH) sont bien visibles sur la figure 34 pour le (20,0) et le (18,0). Ces changements dans la position en énergie des VHS s'expliquent par le fait que la déformation axiale modifie la maille primitive du NTC, ainsi que ses courbes d'équi-énergie, brisant ainsi sa symétrie initiale. Les lignes de coupe ne concordent plus avec les mêmes énergies, modifiant ainsi directement le DOS du NTC.

Le **tube métallique (11,11)** (figure 33b) ne voit pas son DOS changer en fonction de la déformation axiale. Cela s'explique aisément étant donné l'enroulement des tubes armchair, dont les lignes de coupes sont parallèles à l'axe K-M de la zone de Brillouin. Ainsi la maille a beau être étirée, les lignes d'équi-énergies restent symétriques par rapport à cet axe, tout comme les singularités de VH, qui ne voient toujours pas de levée de dégénérescence apparaître.

Déformation transversale

La figure 35 montre la densité d'état des trois chiralités NTC lorsqu'elles sont soumises cette fois à une **distorsion de la section transversale du tube** (déformation ellipsoïdale jusqu'au tube collapsé), afin de reproduire une éventuelle rupture de symétrie induite par la pointe AFM et d'observer les limites de la structure.



Figure 34 : Evolution des singularités de Van Hove pour les trois premières transitions électroniques du (20,0) et du (18,0) en fonction de la déformation axiale représentée en abscisses. Deux potentielles énergies d'excitation de 2,14 eV (580 nm) et 1,96 eV (633 nm) sont indiquées pour référence.

Une déformation transversale à l'axe **du tube semi-conducteur (20,0)** de type ellipsoïdale a été simulée (figures 35a et 36). Dans ce but trois déformations symétriques (Figure 35a (1), (2) and (5)) et deux antisymétriques (Figure 35a (3) and (4)) ont été étudiées. La figure 35a montre les calculs de DoS correspondant à ces structures. Pour les (1), (2) et (3), la densité ne change pas significativement, si ce n'est l'apparition d'une levée de dégénérescence

importante pour la transition S_{33} des structures (2) et (3). La valeur en énergie des transitions commencent à changer dans le cas (4) où la première VHS voit elle aussi une « levée de dégénérescence apparaitre et où l'énergie de la transition correspondante diminue. La structure (5), correspondant au tube collapsé, est un cas limite pour lequel le gap de la première transition diminue brutalement et de nombreuses singularités apparaissent, probablement dues à la scission de cette section de tube en deux pseudo-tubes de diamètre inférieur. Dans tous les cas, la transition S_{33} semble être la plus sensible à ce type de perturbation.



Figure 35: DOS obtenus pour : a) 5 déformations transversales différentes du nanotube semi-conducteur (20,0): ellipsoïdale (vert (2) et bleu foncé (3)), asymétrique (violet (4) et bleu clair (5)), un modèle collapsé (noir (6)) et le tube non contraint de référence (rouge (1)) ; b) 3 déformations transversales différentes du NTC métallique (11,11) non contraint (rouge), déformé symétriquement sous forme ellipsoïdale (vert) et collapsé (bleu).



Figure 36 : Evolution des singularités de Van Hove pour les trois premières transitions en fonction des déformations représentées en bas des courbes. Deux énergies d'excitation potentielles de 2,14 eV (580 nm) et 1,96 eV (633 nm) sont indiquées pour référence.

Le gap des transitions associées aux premières et secondes VHS n'est pas significativement affecté par une distorsion transversale tant que le tube ne collapse pas (comme c'est le cas expérimentalement de notre NTC qui ne semble pas s'être effondré sur lui-même). La structure (6) est donc à écarter, et cette déformation axiale ne serait pas suffisante pour expliquer un changement de résonance de notre tube si celui-ci résonnait sur ses deux premières transitions électroniques S_{11} et S_{22} . Cependant, notre signal Raman résonant se faisant sur la transition électronique S_{33} du (15,7), ce type de déformation pourrait éventuellement induire un décalage de la résonnance. Notre nanotube semi-conducteur ne présentant pas de changement brutal de sa résonance mais uniquement une levée de dégénérescence de sa bande G, il est peu probable que la déformation transversale qu'il ait subit soit supérieure à celle du cas symétrique (2) en transversale, ou que la compression/élongation soit très forte (supérieure à ± 0,5 %). Le NTC semi-métallique a un comportement similaire en déformation transversale à celui du NTC semi-conducteur.

En revanche pour **le NTC métallique (11,11)** sur les DOS de déformations transversales, une levée de dégénérescence apparait bel et bien pour les premières singularités, due à une rupture de la symétrie des courbes d'équi-énergie autour de l'axe K-M. Le changement d'énergie des transitions (de 1,33 à 1,50 eV) est suffisant pour induire un changement de la résonance visible en spectroscopie Raman. Un début de gap apparait dans le cas du tube collapsé.

En résumé, les déformations structurelles explorées ici causent l'apparition de nouvelles caractéristiques dans la densité d'état du nanotube, associées à la rupture de symétrie introduite dans la structure. En particulier, la levée de dégénérescence des singularités de VH est corrélée à la quantité de déformation transversale du nanotube, tandis que l'étude d'élongation/compression met en avant certaines tendances dans les décalages des singularités de Van Hove. Ces calculs expliquent notamment le décalage de la résonance observé dans la courbe du tube déformé par une variation de l'énergie de ces transitions électroniques, et permet d'avoir une certaine idée de l'importance de la déformation. En l'occurrence, le tube métallique du fagot semble avoir subi une déformation plus importante que le semi-conducteur qui lui ne sort pas de sa résonance. Seuls les tubes armchair ne sont pas sensible aux tensions de type compression/élongation. Ces effets ont été observés sur plusieurs nanotubes de carbone.

CONCLUSION

En résumé, la manipulation AFM combinée à une approche de spectroscopie Raman multilongueur d'onde nous a permis de mettre en évidence des changements importants dans les profils de résonance de nanotubes de carbone individuels. Notamment notre diapason nous a permis d'évaluer la largeur de résonance d'un nanotube de carbone individuel et son évolution lorsque ce dernier en rejoint un autre, formant un petit fagot de deux NTC. La branche du diapason active en Raman ayant quelques défauts et étant en interaction avec un substrat, sa largeur de résonance (entre 75-100 cm⁻¹) est supérieure à la prédiction théorique d'un tube individuel parfait (entre 30 et 50 cm⁻¹). Son interaction avec un autre tube élergissant leur fenêtre de résonance, nous avons pu estimer la largeur de résonance d'un petit fagot de tubes comme étant d'au moins 150cm⁻¹. Ainsi très peu de tube présentés dans la littérature comme étant individuels le sont réellement. La combinaison d'un RBM unique et de la connaissance du comportement de la résonance est le seul moyen de s'assurer de la chiralité d'une SWNTC. L'étude d'un fagot requiert alors de nombreux allers-retours entre les spectres Raman et le diagramme de Kataura.

En ce qui concerne la bande G ', celle-ci suit une résonance de second ordre (deux phonons au cours de la diffusion Raman). Un autre terme dans le dénominateur de l'équation II.3.3 est nécessaire, ainsi qu'une matrice d'interaction supplémentaire au numérateur. Son profil de

résonance peut alors nécessiter quelques corrections pour une utilisation expérimentale ultérieure.

Nos expériences Raman-AFM nous ont également permis de voir étape par étape les effets de différentes déformations axiales et latérales sur les signaux Raman résonants de SWNTC. La gamme de longueurs d'onde à notre disposition nous a été utile afin d'observer différents comportements de résonance lors d'une même déformation ne provoquant pas d'effondrement du nanotube. En particulier dans une petit fagot de 2 nanotubes, un décalage important de la résonance a été observé pour un tube métallique, et un éclatement de la bande G pour un tube semi-conducteur (ce qui n'a pas été observé pour le RBM et la bande G'). Les calculs MD et DFT montrent que ces effets peuvent être dus à des tensions axiales (compression/élongation) ou à une distorsion de la section du tube (les deux types de déformation étant probablement couplés durant les expériences).

D'autres défauts des tubes tels que des dopants ou des trous peuvent induire des modifications des propriétés électroniques des nanotubes de carbone. Cependant nous ne rencontrerons pas ces conditions lors de nos expériences. Notre connaissance actuelle de la diffusion Raman des NTC individuels, venant enrichir notre expertise, va nous permettre de mieux interpréter les spectres issus de l'interaction en champ proche de NTC avec des objets plasmoniques tels que ceux rencontrés en SERS, TERS, SHINERS qui feront l'objet du chapitre 4. Nous pensons notamment que ces informations importantes à propos des propriétés électroniques sont perdues lorsque du TERS est utilisé pour détecter ces phénomènes, à cause de la large résonance plasmonique de la pointe métallisée.

REFERENCES

- [1] L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Sov. J. Chem. Phys.* **1952**, 88–95.
- [2] Y. L. Ali Mostofizadeh, J. Nanomater. 2011, 2011, DOI 10.1155/2011/685081.
- [3] M. Monthioux, V. L. Kuznetsov, *Carbon* **2006**, *44*, 1621–1623.
- [4] W. Bollmann, J. Spreadborough, *Nature* **1960**, *186*, 29–30.
- [5] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, J. Cryst. Growth 1976, 32, 335–349.
- [6] J. Abrahamson, P. G. Wiles, B. L. Rhoades, Carbon 1999, 37, 1873–1874.
- [7] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, *Nature* 1993, 363, 605–607.
- [8] Z. J. Kosakovskaja, L. A. Chernozatonskii, E. A. Fedorov, Jetp Lett. 1992, 56, 26–30.
- [9] C. Thomsen, S. Reich, in *Light Scatt. Solid IX* (Eds.: M. Cardona, R. Merlin), Springer Berlin Heidelberg, 2006, pp. 115–234.
- [10] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B 2000, 61, 2981–2990.
- [11] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio, M. S. Dresselhaus, Adv. Phys. 2011, 60, 413–550.
- [12] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Carbon 2004, 42, 3169–3176.
- [13] N. Tagmatarchis, Advances in Carbon Nanomaterials: Science and Applications, CRC Press, 2012.
- [14] A. Grüneis, R. Saito, J. Jiang, G. G. Samsonidze, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* 2004, 387, 301–306.
- [15] R. Saito, H. Kataura, in *Carbon Nanotub*. (Eds.: M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris), Springer Berlin Heidelberg, **2001**, pp. 213–247.
- [16] M. Endo, S. Iijima, M. S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes*, Elsevier, **2013**.
- [17] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, Eds., Carbon Nanotubes, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2001.
- [18] A. G. Souza Filho, A. Jorio, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, R. Saito, J. H. Hafner, et al., *Chem. Phys. Lett.* 2002, 354, 62–68.
- [19] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 1118–1121.
- [20] K. Liu, J. Deslippe, F. Xiao, R. B. Capaz, X. Hong, S. Aloni, A. Zettl, W. Wang, X. Bai, S. G. Louie, et al., Nat. Nanotechnol. 2012, 7, 325–329.
- [21] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, Synth. Met. 1999, 103, 2555–2558.
- [22] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science* 2002, 298, 2361–2366.
- [23] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Phys. Rep.* **2005**, *409*, 47–99.
- [24] A. Hartschuh, E. J. Sánchez, X. S. Xie, L. Novotny, Phys. Rev. Lett. 2003, 90, 095503.
- [25] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, in *Contemp. Concepts Condens. Matter Sci.* (Ed.: S.S. and A. Zettl), Elsevier, **2008**, pp. 83–108.
- [26] M. S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Nano Lett. 2010, 10, 751– 758.
- [27] S. Lefrant, J. P. Buisson, J. Y. Mevellec, M. Baibarac, I. Baltog, Opt. Mater. 2011, 33, 1410–1414.
- [28] S. Lefrant, J. P. Buisson, J. Y. Mevellec, F. Massuyeau, J. Wery, M. Baibarac, I. Baltog, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *554*, 111–118.
- [29] V. W. Brar, G. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. K. Swan, M. S. Ünlü,
 B. B. Goldberg, A. G. Souza Filho, A. Jorio, *Phys. Rev. B* 2002, *66*, 155418.
- [30] J. G. Duque, H. Chen, A. K. Swan, A. P. Shreve, S. Kilina, S. Tretiak, X. Tu, M. Zheng, S. K. Doorn, ACS Nano 2011, 5, 5233–5241.
- [31] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, R. Saito, *Carbon* 2002, 40, 2043– 2061.

- [32] M. S. Dresselhaus, F. Villalpando-Paez, G. G. Samsonidze, S. G. Chou, G. Dresselhaus, J. Jiang, R. Saito, A. G. Souza Filho, A. Jorio, M. Endo, et al., *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* 2007, 37, 81–87.
- [33] S. Lefrant, J.-P. Buisson, J.-Y. Mevellec, I. Baltog, M. Baibarac, *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 2221–2224.
- [34] X. Duan, H. Son, B. Gao, J. Zhang, T. Wu, G. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, Z. Liu, J. Kong, Nano Lett. 2007, 7, 2116–2121.
- [35] L. G. Moura, M. V. O. Moutinho, P. Venezuela, C. Fantini, A. Righi, M. S. Strano, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* 2014, *89*, 035402.
- [36] P. Venezuela, M. Lazzeri, F. Mauri, Phys. Rev. B 2011, 84, 035433.
- [37] C. Tyborski, F. Herziger, R. Gillen, J. Maultzsch, Phys. Rev. B 2015, 92, 041401.
- [38] J. Liu, M. Dossot, D. Olevik, V. Mamane, B. Vigolo, D. Abrahamsson, H. Jonsson, Y. Fort, B. Humbert, A. V. Soldatov, et al., *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **2008**, 40, 2343–2346.
- [39] N. Anderson, A. Hartschuh, L. Novotny, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 577–582.
- [40] S. Y. Tsareva, X. Devaux, E. McRae, L. Aranda, B. Gregoire, C. Carteret, M. Dossot, E. Lamouroux, Y. Fort, B. Humbert, et al., *Carbon* 2014, *67*, 753–765.
- [41] T. Hertel, R. Martel, P. Avouris, J. Phys. Chem. B 1998, 102, 910–915.
- [42] A. Débarre, M. Kobylko, A. M. Bonnot, A. Richard, V. N. Popov, L. Henrard, M. Kociak, *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 197403.
- [43] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* 2004, 93, 147406.
- [44] S. B. Cronin, Y. Yin, A. Walsh, R. B. Capaz, A. Stolyarov, P. Tangney, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. K. Swan, M. S. Ünlü, et al., *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 127403.
- [45] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, F. M. Matinaga, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. B* 2001, *63*, 245416.
- [46] S. Cuenot, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1690–1693.
- [47] S. Cuenot, C. Frétigny, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten, Phys. Rev. B 2004, 69, 165410.
- [48] S. Cuenot, C. Frétigny, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten, J. Appl. Phys. 2003, 93, 5650– 5655.
- [49] N. Silvestre, Int. J. Solids Struct. 2008, 45, 4902–4920.
- [50] Y. I. Motohiro Sato, Struct. Eng. Mech. 2015, 53, 17–26.
- [51] L. G. Brazier, Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci. 1927, 116, 104–114.
- [52] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, R. Superfine, *Nature* 1997, 389, 582–584.
- [53] N. G. Chopra, L. X. Benedict, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Nature* 1995, 377, 135–138.
- [54] D. Bozovic, M. Bockrath, J. H. Hafner, C. M. Lieber, H. Park, M. Tinkham, Appl. Phys. Lett. 2001, 78, 3693–3695.
- [55] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, *Science* **2003**, *301*, 1519–1522.
- [56] T. Yano, T. Ichimura, S. Kuwahara, F. H'Dhili, K. Uetsuki, Y. Okuno, P. Verma, S. Kawata, Nat. Commun. 2013, 4, DOI 10.1038/ncomms3592.
- [57] S. B. Cronin, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. S. Dresselhaus, M. Tinkham, *Phys. Rev. B* 2005, 72, 035425.
- [58] S. B. Cronin, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. S. Dresselhaus, M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 167401.
- [59] A. G. Souza Filho, N. Kobayashi, J. Jiang, A. Grüneis, R. Saito, S. B. Cronin, J. Mendes Filho, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 217403.
- [60] B. Gao, X. Duan, J. Zhang, G. Wu, J. Dong, Z. Liu, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 10789–10793.
- [61] G. Wu, J. Zhou, J. Dong, Phys. Rev. B 2005, 72, 115411.
- [62] X. Yang, G. Wu, J. Zhou, J. Dong, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 235403.
- [63] Y. Okuno, Y. Saito, S. Kawata, P. Verma, Phys. Rev. Lett. 2013, 111, 216101.

[64] S. Lebedkin, K. Arnold, O. Kiowski, F. Hennrich, M. M. Kappes, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 094109.

Chapitre 4

Interaction en champ proche de nano-objets plasmoniques avec des NTC individuels

Table des matières

I. D	escription des modélisations par éléments finis (EF)	. 165
I.1.	Pourquoi COMSOL ?	. 165
I.2.	Description générale des modèles construits	. 166
I.3.	Validation de la méthode : comparaison de résultats numériques et analytiques	. 171
II. Ir	ntérêt de la nano-structuration : Hybridation des modes plasmoniques	. 177
II.1	Mise en évidence par EF de l'intérêt de la nanomanipulation; Comparaison avec SERS e	t le
TER	S	. 179
II.3	Application à la détection d'un nanotube de carbone isolé	. 185
III.	Modéliser la diffusion Raman exaltée de surface par éléments finis	. 197
Conclu	ision	. 208

Comme évoqué lors du chapitre I, une autre façon de détecter un nanotube de carbone (NTC) non résonnant est d'utiliser les propriétés plasmoniques des métaux nobles. Les spectroscopies de diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS) ou par effet de pointe (TERS) sont des méthodes déjà largement utilisées pour obtenir des signaux de diffusion Raman de molécules uniques ou de NTC^[1,2]. Il a été largement démontré que les signaux SERS sont fortement dépendants de la polarisation utilisée. Les substrats SERS ont en effet une influence directe sur l'exaltation, mais également sur les intensités relatives des bandes Raman, leur position en nombre d'onde (des décalages sont observés), ou leur largeur à mihauteur. Certains modes vibrationnels spécifiques apparaissent ou disparaissent en fonction de l'orientation de la molécule située dans ou proche de points chauds créés par les plasmons du métal^[3-6]. Les spectres SERS montrent ainsi souvent un profil Raman différent de ceux obtenus grâces à la résonance ^[4]. Nous souhaitions lors de cette thèse appliquer ces propriétés uniques des nanostructures d'or à l'exaltation des signaux Raman (de NTC individuels en particulier dont le comportement est désormais bien connu) afin de mieux comprendre les interactions de champ proche en jeu, et donc permettre une meilleure interprétation des spectres Raman issus du SERS, du TERS. En particulier quelle pourrait être l'influence de structures plasmoniques sur la largeur de résonance de nos NTC individuels.

Dans le but d'essayer de comprendre ce qui se passe lors de ce type d'expériences, nous avons mis en place des calculs par éléments finis (logiciel COMSOL) de structures plasmoniques d'or ou d'argent. Nous allons dans un premier temps justifier notre choix et développer la physique et les options utilisées pour nos modèles, avant de comparer la véracité de nos résultats numériques en les comparants à leurs équivalents analytiques issus de la théorie de Mie. Puis nous montrerons l'intérêt de la nano-structuration ainsi que quelques exemples d'application en spectroscopie Raman. Enfin, nous ouvrirons la discussion sur l'analyse numérique des processus mis en jeu lors du SERS confrontée aux résultats quantiques décrits lors du chapitre 1.

I. Description des modélisations par éléments finis (EF)

I.1. Pourquoi COMSOL?

Les éléments finis sont une méthode numérique permettant de trouver numériquement une solution approchée à des équations aux dérivées partielles (équations d'Helmholtz) décrivant divers systèmes physiques (thermodynamique, mécanique, électromagnétisme etc..) dont les conditions aux limites sont données. Lors de la résolution, le domaine initialement continu est discrétisé via un maillage dont les mailles sont les éléments finis et pour lesquelles le système d'équations est linéarisé par interpolation à chaque nœud du maillage. La solution du système entier est donc approximée par un nombre fini de matrice, réunies au sein d'une matrice globale, et résolue par numériquement. L'avantage de cette méthode est de pouvoir maitriser la taille de ces éléments le long du modèle, offrant une meilleure résolution aux endroits nécessitant une attention particulières (courbes, interfaces, ou dans notre cas par exemple points chauds plasmoniques et champ proche des nanostructures). Elle est également applicable à des géométries complexes, en 2 dimensions ou 3 dimensions (2D ou 3D), et est très utilisée notamment dans l'industrie. De manière analogue aux autres méthodes numériques, elle nécessite de s'assurer de l'existence et de l'unicité de la solution. La discrétisation se doit d'être de qualité, et d'assurer la stabilité et la convergence lors de la résolution, notamment via des mesures d'erreur. Cette méthode par éléments finis est cependant très gourmande en mémoire vive et un serveur externe (cluster à disposition à l'IMN par exemple) est souvent nécessaire pour faire tourner les calculs.

Le logiciel d'éléments finis utilisé ici est Comsol Multiphysics (de la version 4.1 à 4.5 du début à la fin de ma thèse). Compatible notamment avec Matlab et Excel, il permet de combiner différentes simulations associant plusieurs domaines physiques afin d'avoir un modèle le plus réel et juste possible. Chaque module possède un ensemble d'équations et de variables prédéfinies afin de résoudre les problèmes associés à une physique spécifique. Il est possible sous Comsol de lier efficacement des régions différentes de la géométrie, qui peut être complexe. De plus l'interface graphique est très accessible et simple d'utilisation. Les messages d'erreur peu clairs sont compensés par de nombreux exemples de modèles accessibles sur divers sites internet et par un service de support technique disponible. Les nouvelles versions et mises à jour du logiciel sont récurrentes, corrigeant régulièrement d'éventuels « bugs ».

I.2. Description générale des modèles construits

Nos modélisations COMSOL ont été faites avec les modules *Radio Frequency* (*RF*) et *Wave Optics* adaptés aux ondes électromagnétiques affectant des objets à notre échelle d'observation nanométrique (le dernier étant apparu au cours de ma thèse).

• Géométrie et couche absorbante parfaitement adaptée (PML)

Notre géométrie (figure 1), constituée des nanoparticules d'or (NP Au) dans un milieu homogène (de l'air principalement), est structurée de la façon suivante : autant de petites sphères (de quelques dizaines de nanomètres, 100 nm sur la figure 1) qu'il y a de NP Au, une grande sphère pour le domaine d'air (de 200 à 450 nm de diamètre en fonction de la taille de la particule à étudier) et une plus grande sphère, contenant les deux précédentes, définie comme étant une couche absorbante parfaitement adaptée PML (Perfectly Matched Layer [7]). Cette dernière est une condition limite représentée via une couche artificielle absorbant toutes les ondes sortant d'un domaine de calcul sans les y renvoyer. Elle permet ainsi de simuler la dimension infinie du domaine d'air expérimental (en changeant la façon dont la permittivité et la perméabilité sont défini dans cette PML, augmentant graduellement l'absorption dans cette couche). Si un balayage en longueurs d'onde est prévu, la PML doit être capable de jouer son rôle de couche absorbante pour chacune d'entre elles. Pour une étude en longueur d'onde, il faut donc soit définir une épaisseur de PML suffisamment grande pour l'ensemble de l'étude, soit réévaluer cette épaisseur à chaque longueur d'onde calculée (mais cela induit que COMSOL doive reformer la géométrie et le reste du calcul qui lui est appliqué, augmentant forcément la quantité de mémoire RAM requise et le temps de calcul). Nous avons choisi la première option en fixant la PML à 150 nm, valeur choisie après un balayage sur différentes épaisseurs afin de trouver la plus faible valeur nous permettant d'avoir une résolution stable et pertinente. De par la géométrie de son domaine (sphère ou cercle), la PML est définie comme étant circulaire en 2D ou sphérique en 3D). Enfin la PML peut montrer des défauts si deux milieux sont modélisés (à l'interface entre de l'air et un substrat de verre par exemple) et devra être particulièrement contrôlée.

Dans le cas de modélisations 3D beaucoup plus gourmandes en mémoire RAM, une relation de symétrie est appliquée sur la géométrie. La figure 1 montre ainsi un quart de la géométrie totale modélisée en 3D, permettant de réduire considérablement le temps de calcul et de mémoire nécessaire.



Figure 1:géométrie contenant une nanoparticule d'Or (1), un domaine d'air (2), et une couche PML (3) d'un modèle 2D à gauche et d'un modèle 3D à droite.

• Matériaux et Physique

A chaque sous domaine est attribué un matériau : un indice de réfraction de n=1 pour l'air et la PML, et les fonctions diélectriques complexes de l'or pour les nanoparticules ^[8,9].

Le champ électrique peut être défini par l'utilisateur comme il le souhaite (par exemple résultant de la propagation d'un faisceau Gaussien etc... les composantes x,y, et z étant rentrées manuellement) et sur 360°. Dans nos modélisations, il est la plupart du temps de mode TE parallèle à x ($E_x=E_0*exp(-j*emw.k0*y)$, $E_y=E_z=0$) ou à y ($E_y=E0*exp(j*emw.k0*x)$, $E_x=E_z=0$), les axes x et y constituant le plan d'incidence.

Les conditions limites doivent ensuite être précisées. La partie externe de la PML est définie en conditions limites de diffusion (sans définir un champ d'excitation). Cette condition rend une frontière transparente pour une onde diffusée et permet d'éviter toute réflexion de l'onde diffusée à partir de la frontière fermant le modèle.

Enfin un nœud de champ lointain est appliqué à la frontière air-PML, afin de pouvoir visualiser la diffusion en champ lointain de nos structures d'or. A noter que COMSOL utilise la formulation de Stratton-Chu pour calculer le champ lointain à partir du champ proche ^[10,11].

Si cela fonctionne bien dans le cas d'un milieu homogène, ce n'est pas le cas lorsque l'on rajoute un second milieu à la modélisation (par exemple un substrat de verre), les coefficients de Fresnel étant à recalculer à cause de l'interface ce que ne sait pas encore intégrer COMSOL dans son approche du champ lointain. Une étude du champ proche dans de tel cas reste cependant possible.

Maillage

Le maillage divise l'ensemble de la géométrie en différents éléments finis, tels que visible sur la figure 2a. Un grand soin doit être apporté à cette étape sans quoi le modèle ne convergera pas et la solution ne sera pas exacte.



Figure 2: a) maillage de la géométrie : la bille d'or et le domaine d'air (1 et 2 de la figure 1) sont maillés par des triangles libres, et la couche PML (3) par des rectangles structurés

Plusieurs types de maillage existent dont deux seront utiles pour nos modèles : les maillages triangulaire (libre) et rectangulaire (structuré). En fonction des endroits de la géométrie, un type de maillage sera préféré : sur des géométries libres ou complexes (cas de nos particules d'or), il est préférable de choisir un maillage qui sera capable de s'y adapter librement. Nous choisirons alors un maillage triangulaire, dont la structuration libre aux orientations aléatoires permet de minimiser les erreurs. En revanche les frontières, sur lesquelles sont appliquées des

conditions périodiques ou les PML, doivent avoir un maillage « homogène ». On y préfèrera alors un maillage rectangulaire.

Un autre aspect du maillage est la taille que l'on impose aux éléments (donc leur nombre et la finesse du maillage). Si ceux-ci ne sont pas assez nombreux la solution ne convergera pas ou sera fausse à certains endroits de la géométrie. S'ils sont trop nombreux, le temps de résolution sera excessif, et si la mémoire RAM disponible n'est pas suffisante le modèle ne sera pas solutionnable. Comsol permet alors d'adapter le maillage en fonction des besoins : un maillage grossier dans le milieu loin de la géométrie (au minimum 5 éléments par longueur d'onde), et un affinage lorsque l'on se rapproche de la structure d'intérêt ou d'endroits sensibles de la géométrie (plus de 10-12 éléments par longueur d'onde pour courbures, interfaces, singularités...).

La qualité d'un maillage dépend de la qualité des éléments qui le compose, à savoir la capacité de ces éléments à « s'assembler entre eux » ^[12–15] (importance des frontières), et dépend de règles topologiques (critère de forme) ^[15,16]. Le maillage doit être régulier de manière à ce que le champ simulé soit réparti de manière plus moins égale entre tous les éléments. Le gradient des variables résolues ne doit pas être trop grand par rapport au volume de l'élément

Comsol permet de visualiser la qualité du maillage appliqué à la géométrie avant de lancer le calcul (cf. figure 2b), définie de 0 à 1. Plus les éléments sont rouges, plus le maillage sera bon. En l'occurrence, un élément ne doit de préférence pas avoir une qualité inférieure à 0,3. Nous ne voyons pas ici d'éléments bleus, le maillage est d'excellente qualité. Il est possible si l'on manque de mémoire de réduire légèrement la qualité du maillage, en évitant de descendre en dessous de 0.5.

Résolution et Solveur

Les éléments finis fournissent deux types de résolution : une formulation soit avec le champ total soit avec le champ diffusé, définis comme :

$$E_t = E_{inc} + E_{diff}$$
 I-1

 E_t étant le champ total, E_{inc} le champ incident et E_{diff} le champ diffusé. Pour une résolution du champ total, COMSOL calcule donc la propagation du champ incident, et le maillage doit

être suffisamment dense sur l'ensemble de la structure. Il n'est pas possible dans ce cas de l'introduire par la frontière externe de la PML. La façon la plus directe d'introduire un champ EM incident est de l'introduire à partir de la frontière externe du domaine 2 d'air. Le champ va traverser le domaine d'air jusqu'à la surface de la nanoparticule diffusante et l'onde diffusée/réfléchie se propagera en direction de la frontière d'air.

Pour de nombreux problèmes, seul le champ diffusé est intéressant. Si le problème est résolu pour le champ diffusé, les conditions limites n'incluent pas le champ incident. Pour beaucoup de ces modèles, le champ incident est connu et ne nécessite pas d'être résolu, d'où l'intérêt de réduire la formulation au champ diffusé afin de gagner en mémoire RAM utilisée. Si le champ incident est beaucoup plus intense que le champ diffusé, la précision de la modélisation s'améliore pour une résolution uniquement de la diffusion. Le « design » de la PML n'est pas non plus un problème dans ce cas.

Si l'option champ diffusé est sélectionnée lors de la résolution, le champ électrique « de fond » E_b (b pour *background*) doit être entrée ($E_b = 0$ V/m par défaut). Ainsi si l'on souhaite que le champ incident ne perturbe pas la vision des résultats du champ diffusé, il est possible de procéder en deux étapes :

- une première résolution pour le champ incident sans la présence des nanoparticules d'or diffusante
- une seconde résolution uniquement sur la diffusion, avec nanoparticules d'or. Le champ électrique résultant de la première résolution sera indiqué comme champ EM de fond E_b.

N'ayant qu'un seul milieu et des structures relativement peu complexes, nous pouvons nous permettre de résoudre directement pour le champ total, dont le champ incident peut être retranché lors du traitement des résultats. De nombreuses informations sont extraites de ces modèles dont, les informations en champ proche et en champ lointain.

Enfin il est possible d'ajouter un balayage de certains paramètres dans la partie solveur. Un balayage sur la gamme du visible nous intéresse particulièrement lors de cette thèse. Nous avons toujours travaillé dans le domaine des fréquences. Il est possible de choisir entre un solveur « direct », robuste mais gourmant en mémoire RAM, ou « itératif », moins rapide mais plus accessible aux petites installations. Les courbes de convergence du modèle sont visibles en direct pendant la résolution si l'utilisateur le désire.

Les guides utilisateurs *RF* et *Wave Optics* disponibles sur internet et les forums de COMSOL ou de PhysicsForum.com recèlent d'importantes informations^[17]. Le site de Srdjan S. Acimović introduit les différents problèmes de modélisation de la diffusion de nanoparticules d'or ^[18], avec des versions antérieures de COMSOL qui comportaient certains problèmes qui ont été corrigés depuis (les nouvelles versions sont plus adaptées à ce type d'études).

I.3. Validation de la méthode : comparaison de résultats numériques et analytiques

Nous avons testé si COMSOL est adapté à ce genre d'étude. Pour cela, nous devrions être capable de trouver des résultats très similaires à ce que nous donne les calculs analytiques de la théorie de Mie (regroupant la diffusion Rayleigh et la diffusion de Mie, avant de basculer sur de l'optique géométrique à plus grande échelle).

Quelques personnes dans la littérature ont démontré la validité des calculs par éléments finis. En particulier des présentations ont été faites lors de séminaires internationaux dédiés à COMSOL (trouvables sur internet sous le nom de « Mie scattering off plasmonic nanoparticle » ^[19] ou « Nano-photonics and plasmonics in COMSOL Multiphysics »^[20]). Yushanov, Crompton et Koppenhoefer de l'entreprise Altasim ont développé cette comparaison et l'ont présenté lors de la conférence COMSOL 2013 (disponible dans le Proceedings correspondant) ^[21,22]. Nous avons cependant souhaité valider nos propres modèles afin de vérifier qu'ils étaient bien structurés et que la physique utilisée était correctement définie.

Les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont définies par le taux d'énergie électromagnétique W qui est absorbée ou diffusée en traversant la surface d'une sphère imaginaire (centrée sur la particule) divisé par le flux d'énergie du rayonnement incident P_{inc} [W/m^2]^[22-25]:

$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{P_{inc}} \quad et \quad \sigma_{diff} = \frac{W_{diff}}{P_{inc}} \qquad [m^2] \qquad I-2$$

Avec W_{abs} l'énergie totale absorbée [W], obtenue par l'intégration de la perte d'énergie Q_{loss} [W/m^3] dans le volume de la particule V_p :

$$W_{abs} = \iiint_{V_p} Q_{loss} \ dV$$
 I-3

et W_{diff} l'énergie totale diffusée [W], obtenue par l'intégration du vecteur de Poynting du champ diffusé P_{dif} [W/m²] sur la surface d'un sphère imaginaire autour de la particule (ici la frontière PML/domaine d'air) :

$$W_{diff} = \oint_{S} P_{dif} \cdot n \, dS$$
 I-4

où n est le vecteur unité normal à la sphère imaginaire. Le paramètre Q_{loss} est automatiquement calculé par COMSOL.

La section efficace d'extinction est alors définie soit par :

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff} \quad [m^2]$$
 I-5

Il est possible d'évaluer directement cette dernière sans passer par l'absorption et la diffusion. Dans COMSOL, la variable de champ lointain, calculée sur la frontière interne de la PML, et est définie par :

$$E_{far} = \lim_{r \to \infty} (r \, E_{diff})$$
 I-6

La variable de champ lointain E_{far} représente l'amplitude de diffusion plutôt que le champ électrique physique, et est mesurée en unité $[E_{far}] = [m.V/m] = [V]^{[21,22]}$. La section efficace d'extinction en est déduite par :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi}{kE_{inc}} Im\{E_{far}(\theta=0)\}$$
I-7

où θ est l'angle de diffusion par rapport à l'axe d'incidence et k le nombre d'onde.

Enfin dans la quasi-totalité de nos calculs, l'amplitude du champ incident est prise à 1 V/m. Les propriétés diélectriques de l'or sont issues de celles proposées par Etchegoin, Le Ru et Meyer^[9]. Le milieu environnant la bille est l'air.
Les figures 3 et 4 présentent les sections efficaces obtenues pour un modèle 3D (figure 3) et un modèle 2D (figure 4) d'une bille de 100 nm de diamètre. La courbe de diffusion analytique a été calculée grâce à l'implémentation de la diffusion de Mie sous MATLAB de Mätzler afin de simuler une particule d'or sphérique excitée par une onde plane incidente ^[26].



Figure 3: gauche modèle 3D : sections efficaces de diffusion (SCS), d'absorption (ACS), et d'extinction (ECS par l'approche COMSOL correspondant à l'équation **I-5**, et ECS_TO en utilisant la formule du théorème optique **I-7**). Résultats analytiques des SCS ACS et ECS obtenus à partir du programme de Mätzler



Figure 4 : modèle 2D:sections efficaces de diffusion (SCS), d'absorption (ACS), et d'extinction (ECS par l'approche COMSOL correspondant à l'équation **I-5.**

De même, la figure 5 représente les résultats obtenus pour une bille d'or de diamètre 50 nm (figure 4, b) pour le modèle 2D et c) pour le modèle 3D) et de 200 nm (figure 4f pour le modèle 2D et 4e pour le modèle 3D). Les figures 4a et 4d présentent les résultats analytiques obtenus grâce au programme Matlab.

Pour ces trois diamètres (50, 100 et 200 nm), nos résultats 3D collent bien avec les résultats obtenus par notre programme MATLAB fournissant les solutions exactes de la théorie de Mie, ainsi **qu'aux résultats publiés par Loke et al. en 2013**^[27]. Dans ce papier sont comparées différentes méthodes de calcul de sections efficaces de diffusion et d'absorption. Nous trouvons en particulier une résonance pour la diffusion aux environ de 520 nm pour une bille de 50 nm (figure 5b). Pour une bille de 200 nm de diamètre, si l'absorption ne change pas significativement, nous avons un élargissement de la diffusion ainsi qu'un glissement vers les hautes longueurs d'onde du visible (rouge, 610 nm, cf. figure 5d).

Dans le cas des modèles 2D, certaines différences sont observables. Ceci est dû au fait que nous simulons dans ce cas une section efficace « filaire » et non plus circulaire comme dans le cas des modélisations 3D. Le fond de la diffusion Rayleigh semble notamment toujours surestimé par rapport à la 3D et aux calculs Matlab. Cependant les mêmes tendances sont clairement visibles : pour la bille de 200 nm est bien constaté un glissement vers le rouge de la diffusion (aux alentours de 540 nm) tandis que l'absorption n'a pas bougé. La diffusion est également plus importante que l'absorption dans les deux cas. L'erreur estimée est plus faible pour des billes de petit diamètre ne faisant intervenir que l'approximation dipolaire : pour les billes de 50nm, l'erreur faite sur la position en longueur d'onde de la diffusion est inférieure à 2%, ce qui reste tout à fait correct. Ceci est dû au fait que plus la particule est grosse, plus des phénomènes quadripolaires et octapolaires apparaissent, modes qui ne sont pas correctement descriptibles en 2D. Pour des particules de petites tailles cependant (inférieures à 50 nm), le modèle dipolaire prédomine largement et est très bien décrit en 2D, se traduisant par très peu de différence entre les modèles 2D et 3D. Ainsi si nos modélisations 2D ne procurent pas forcément un résultat précis au nanomètre près, elles nous fournissent des tendances qualitatives suffisantes à l'interprétation des phénomènes en jeu lors de nos expériences, impliquant des billes de 20 nm.



Figure 5: Sections efficaces de diffusion (bleu SCS) d'absorption (vert ACS) et d'extinction (rouge ECS) pour des billes uniques de 50 nm (première colonne) et de 200 nm (seconde colonne). La première ligne est issue des calculs analytiques MATLAB, la seconde ligne des calculs numériques COMSOL en 3D, et la troisième ligne des calculs numériques COMSOL en 2D



Figure 6: Courbes polaires de la norme du champ lointain diffusé par une bille d'or de 20 nm (a) et d'une bille d'or de 200 nm (b)

La bille de diamètre d = 20 nm répond aux critères de la diffusion Rayleigh ($\lambda > 10d$): deux lobes égaux et une diffusion plus importante pour les basses longueurs d'onde et diminuant avec l'augmentation de la longueur d'onde. La bille de diamètre d = 200 nm quant à elle présente tout d'abord une diffusion de Mie pour une longueur d'onde $\lambda = 200$ nm (λ =d): le lobe opposé au côté par lequel arrive l'onde incidente est plus important que le lobe côté « rétrodiffusion ». Plus l'on augmente en longueur d'onde (et plus nous nous approchons de $\lambda > 10d$), plus les deux lobes s'équilibrent, et plus la diffusion se rapproche d'une diffusion de type Rayleigh.

Les calculs par EF correspondent bien aux calculs analytiques de diffusion de Mie pour la bille de 200 nm et à ceux de la diffusion Rayleigh pour la bille de 20nm. De plus les courbes de sections efficaces numériques en 3D correspondent parfaitement aux sections efficaces analytiques. Les modèles 2D donnent également une très bonne approximation, en particulier pour les sphères de petits diamètres, telles que celles que nous utiliserons par la suite. L'approximation dipolaire des modes plasmoniques reste valable jusqu'à environ 80 nm de diamètre pour les billes. Au-delà, des modes quadripolaires et octapolaires apparaissent^[6,28,29]. Les modélisations par éléments finis sont donc bien à même de décrire la physique ayant lieu dans de telles structures plasmoniques.

II. Intérêt de la nano-structuration : Hybridation des modes plasmoniques

Depuis une dizaine d'années, plusieurs groupes, dont celui de Nordlander dès 2004 ^[30], ont montré que des nanostructures composées du même nombre de particules montrent des profils de diffusion différents en fonction de l'agencement de ces dernières entre elles ^[3,4,29,31–34]. Pour cela, ils ont utilisé une théorie, appelée théorie d'hybridation des plasmons de surface, selon laquelle les plasmons de chaque particule est assimilable à un mode dipolaire. Ces modes plasmoniques se couplent entre eux, de façon similaire à la description d'orbitale moléculaire vue comme une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Ainsi chaque géométrie provoquera un couplage différent entre ces modes, en fonction de la polarisation du champ incident. L'exemple du trimère en ligne ou en triangle est l'exemple le plus utilisé dans la littérature ^[3,4]. Peu d'autres structures plasmoniques composées de l'association de plusieurs nanoparticules d'or ont fait l'objet d'études par éléments finis^[35].

Lors de cette thèse de nombreuses structures plasmoniques ont été étudiées par éléments finis. Nous avons entre autres souhaité étudier l'influence de l'effet de pointe afin de mieux décrire nos expériences et de pouvoir les comparer aux études TERS. Ainsi la structure présentée figure 7 est un exemple de 5 nanoparticules d'or de 50 nm de diamètre, d'abord agencées en ligne.

Sur la structure en ligne, le calcul a été effectué pour plusieurs orientations du champ incident. La figure 7 présente les résultats en champ proche et champ lointain obtenus pour deux polarisation principales : pour le champ électrique dans l'axe principal de la ligne (longitudinale, ligne du haut sur la figure 7), puis pour le champ électrique à la perpendiculaire de la ligne (transversale, ligne du bas sur la figure 7).

Les courbes de section efficaces montrent alors un comportement très différent entre ces deux polarisations. Pour **une polarisation transversale**, nous voyons sur la cartographie de champ proche que bien que les particules ne soient séparées que de 1 nm entre elles, chaque particule agit individuellement. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion sont donc semblables à celles observées sur la figure 5 pour une particule de 50 nm seule, si ce n'est que la diffusion prend plus d'importance que l'absorption. Pour **une polarisation longitudinale**, la situation est très différente. La diffusion notamment voit bien un décalage vers le rouge important, aux alentours de 640 nm.



Figure 7: cartographie de champ proche et courbes de section efficace de diffusion (SCS) de nanoparticules d'or de 50 nm, pour les deux polarisations longitudinale (en haut) et transversale (en bas). Les courbes rouges sur les graphes SCS sont issues de modèle COMSOL 2D tandis que les bleues sont issues du modèles en 3D

Notons que **nous retrouvons bien les résultats expérimentaux publiés par Lee et al. en juin 2015** pour une ligne de 3 nanoparticules d'or de taille similaire ^[4]. Le léger décalage en longueur d'onde observé (640 pour 620 nm) est très probablement dû au fait que nos structures sont parfaitement symétriques et que toutes les particules ont exactement la même forme et le même diamètre, tandis que les structures de Lee et les courbes correspondantes sont expérimentales : les particules varient en taille et en forme, et l'alignement n'est pas forcément parfait. De plus notre chaine comporte 5 particules contre seulement 3 dans leur expérience. De plus l'exaltation du champ proche au niveau des points chauds est de loin plus importante pour une polarisation longitudinale (28 V/m) que pour une transversale (5 V/m). Avec la polarisation adaptée, les modes plasmoniques se couplent entre eux. Lors d'expériences, la polarisation permet donc **d'accorder la résonance des plasmons de surface localisés** de cette ligne (LSPR, *localized surface plasmon resonance*), mais également d'autres géométries. Daniel Brandl et Nordlander ont également étendus cette théorie d'hybridation des plasmons à des nanoparticules non sphériques et à des systèmes périodiques de nanoparticules considérés comme infinis^[36]. La résonance accordable va alors permettre de détecter plus d'objets, comme nous le verrons dans la partie II.2 qui suivra sur des nanotubes de carbone isolés.

II.1 Mise en évidence par EF de l'intérêt de la nanomanipulation; Comparaison avec SERS et le TERS

Un angle est progressivement appliqué à la ligne de la figure 7 afin de créer une pointe (figure 8). Nos calculs 2D étant plus exacts pour de petites particules que pour de grosses particules, nous avons choisi des nanoparticules de 20 nm ici. Ce diamètre est aussi plus proche de ce que nous utilisons expérimentalement dans la suite. Nous constatons tout d'abord l'importance de l'angle de la structure dans l'exaltation du champ proche. Cette dernière est en effet de plus en plus importante lorsque l'angle augmente (et donc lorsque l'angle du cône diminue, devenant de plus en plus obtus) due à l'effet de pointe. L'effet le plus grand est obtenu avec un angle de 60° (figure 9). Au-delà les deux branches de la pointe se recouvrent l'une l'autre, et le champ proche en bout de pointe n'évolue plus. Bien que l'exaltation dans les points chauds soit plus importante dans le cas d'une polarisation longitudinale (selon x, $|E_{cp}| = 28 \text{ à } 35 V/m$), cette configuration empêche l'effet de pointe de se produire. Plus l'angle est fort, plus cette constatation est vraie. L'effet de pointe se produit pour une polarisation transversale (selon y), ce qui nécessite que les points chauds inter-particules soient plus faibles ($|E_{cp}| = 2 \ge 16 V/m$). Si le rayon de courbure de la pointe ne change pas (10 nm), son angle aura donc une importance sur l'exaltation due à l'effet de pointe.



Figure 8: Cartographies spatiales de la norme du champ proche autour de deux structures: 5 billes alignées de 20 nm (colonne gauche, a et c), et la même ligne pour laquelle un angle de 40 ° a été appliqué entre l'axe de la ligne originelle et les branches de la pointe (colonne de droite b et d). La première ligne a été modélisée pour une polarisation « longitudinale » (θ), et la seconde pour une polarisation « transversale » (α). Les croix blanches et violettes sur b) et d) représentent l'endroit où la mesure du champ proche a été faite pour la figure 9 (α 2 nm de l'extrémité de la pointe).



Figure 9: évolution de la norme du champ proche en fonction de l'angle appliqué à la structure telle que présentée figure 8. La mesure du champ proche a été faite à 2nm de l'extrémité de la pointe, selon le point rouge visible sur la figure 8. La courbe rouge représente les résultats pour une polarisation longitudinale (α) (première ligne de la figure 8), et la noire pour une polarisation transversale (β) (seconde ligne de la figure 8).



La figure 10 montre l'évolution de la diffusion en champ lointain en fonction des angles appliqués, pour chacune des polarisations (longitudinale selon Ex et transversale Ey).

Figure 10: Sections efficaces de diffusion SCS pour la structure en pointe présentée figure 8. Chaque courbe correspond à un angle imposé à la structure (cf. légendes pour le code couleur). Le graphe du haut a été fait pour une polarisation selon Ex, celui du bas pour une polarisation selon Ey. Pour une meilleure visualisation, l'évolution des maxima des SCS est mise en avant par les traits en pointillés rouges

Pour une **polarisation selon Ex**, le maximum de la section efficace de diffusion (SCS) est obtenu pour un angle de 0° à 555 nm, soit pour la configuration selon laquelle toutes les billes sont alignées. Plus on augmente l'angle appliqué, plus l'intensité diminue. Un décalage vers 560 nm puis 564 nm est observé pour un angle respectivement de 40° et de 50°, avant de constater une diminution vers 555 nm à 60°, puis à 515 nm à 70° et 80°. Les bandes supplémentaires autour de 600 nm pour un angle de 70° sont probablement dues au recouvrement des billes provoquant de nouveaux modes plasmoniques.

Pour une **polarisation selon Ey**, plus la pointe est fine et plus l'intensité de la SCS est forte, donnant plus d'importance à l'effet de pointe. Inversement à la polarisation précédente, un décalage se produit de 510 nm vers 535 nm, les branches de la pointe étant de plus en plus alignées avec le champ électrique (mais ne l'étant pas parfaitement, elles n'atteignent pas les 560 nm observées pour 5 billes de 20 nm parfaitement parallèles à ce dernier). L'intensité du SCS est divisée par 10 par rapport à la polarisation selon Ex. Ces tendances concordent bien avec les observations de champ proche décrites par la figure 9.

A noter que ces SCS sont issues de modèles 2D. Pour ces billes de 20 nm, les résonances sont très légèrement plus fines et leurs décalages plus hauts ou plus bas de 5nmà 10 nm maximum en 3D.

Malgré que l'effet de pointe soit bien présent, l'exaltation maximale de cette structure en pointe se situe majoritairement au niveau des points chauds entre chaque particule, l'effet de pointe étant au mieux égal au tiers de l'exaltation du champ proche due aux points chauds (cf. les cartographies de champ proche de la structure figure 8). De plus, l'effet de pointe est extrêmement localisé, n'allant pas au-delà de 5 nm de distance par rapport au bout de la pointe.

Comparaison d'une double pointe avec une pointe TERS

Regardons à présent s'il est possible de créer une structure plasmonique de nanoparticules capable d'avoir des caractéristiques similaires à celles d'une pointe TERS. Nous repartons du principe de pointe décrit auparavant La figure 11 présente la cartographie de champ proche d'une pointe TERS avec un bon rayon de courbure de 15 nm , ainsi que celle d'une structure en double pointe de 9 billes d'or de 20 nm de diamètre pour l'angle d'exaltation maximale (60°) .



$|E|_{TERS\ etoile} = 21,25\ V/m$

 $|E|_{2pointes,gap,croixblanche,2nm} = 25,84 V/m$

Figure 11: a) cartographie du champ proche a) d'une pointe TERS de rayon de courbure 15 nm; b) d'une pointe constituée de 9 NP Au de 20 nm de diamètre. Les angles par rapport à la normale est identique pour les deux structures, soit 60°. Les valeurs respectives de la norme du champ proche ont été prélevées au niveau de l'étoile pour la pointe TERS et de la croix blanche pour la double pointe, soit à 2 nm du bout de chaque extrémité ou dans le gap. Les contours de la pointe TERS et des billes sont surlignés en gris pour une meilleure lecture. Les calculs de sections efficaces de diffusion ont également été faits pour les deux structures (figure 12).



Figure 12: Sections efficaces de diffusion SCS des deux structures présentées sur la figure 11: le TERS en bleu foncé, et la double pointe en orange.

En ce qui concerne la double pointe, elle est ici composée de plus de billes par rapport à la pointe simple étudiée juste avant. La ligne étant plus longue, la section efficace de diffusion a un décalage vers le rouge plus important (570 nm au lieu de 535 nm) ^[37,38]. Slaughter et Link estiment qu'une chaine de nanoparticules métalliques verra ses propriétés optiques se rapprocher de celles d'une structure « infinie » à partir de 10 billes alignées^[38]. C'est ce que nous confirmons ici, en observant que notre structure de double pointe a une SCS très proche de celle d'une pointe TERS en longueur d'onde (respectivement de 570 nm et 580 nm).La structure étant de même nature (billes alignées) que la pointe de 5 billes d'or ou que la pointe unique, les couplages entre les modes plasmoniques sont les mêmes, et il n'y a pas apparition de résonances plasmoniques supplémentaires.

Si la norme du champ proche est équivalente pour les deux structures (21,25 V/m pour la pointe TERS et 25,84 V/m pour la double pointe, cf. étoile et croix blanche sur la figure 11), la SCS dans le cas du TERS semble plus important que celle de la double pointe (d'un facteur 25). Cela peut être expliqué par l'aspect plus ouvert du point chaud (par rapport à la double pointe où les points chauds sont plus localisés et enfermés). Cependant cette valeur est probablement surestimée à cause des autres pointes diffusantes de la structure TERS modélisée qui ne sont pas présentes expérimentalement. De plus les pointes TERS ne sont généralement que recouvertes d'une fine couche d'or, le reste de la pointe étant une pointe

AFM souvent en nitrure de silicium, alors que notre pointe TERS est ici en volume entièrement constituée d'or. La couche d'or est d'autre part susceptible de s'abimer lors d'expérience TERS, réduisant sa capacité d'exaltation du champ diffusé et sa SCS.

La figure 13 ci-dessous représente quant à elle l'exaltation du champ proche issue de la pointe TERS (rouge), de deux doubles pointes au gap de 5 nm de long (bleu), et au gap de 10 nm (vert). Ici la norme du champ proche a été relevée le long d'une ligne orientée selon l'axe principal des pointes, de 0 nm (extrémité de chaque pointe) à 5 ou 10 nm en fonction du gap défini.



Figure 13: norme du champ proche relevé pour une pointe TERS en or (rouge), une double pointe avec un gap de 5 nm (bleu), et de 10 nm (vert)

Le champ proche par la pointe TERS diminue ici rapidement de nanomètre en nanomètre, son exaltation diminuant de moitié aux alentours de 6 nanomètres. Les expériences de type TERS, bien que présentant une résolution spatiale remarquable, nécessitent donc pour une exaltation optimale d'être très proche du nano-objet à observer. En revanche, sur le modèle de double pointe, nous constatons tout d'abord que l'exaltation du champ proche est plus importante et plus étendue que dans le cas d'une pointe seule : au maximum 3,5 V/m pour une pointe seule, 18 V/m pour une double pointe de gap 10 nm, et 26 V/m pour un gap de 5 nm. Ce dernier (gap de 5 nm) voit alors **une exaltation du champ proche aussi intense que dans le cas du TERS**. La pointe de gap 10 nm présente une exaltation moindre, mais toujours non négligeable.

Enfin, l'effet de pointe des deux structures combinées permet de plus **d'étendre le gap d'exaltation** : un gap de 10 nm entre les deux pointes donne toujours une exaltation importante (au minimum une norme du champ proche de 9,5 V/m), **un « pont » se créant entre les deux géométries**. Le gap de 5 nm en particulier offre sur 5 nanomètres une exaltation du champ proche quasi-constante et très importante d'environ 26 V/m, et s'avère donc plus efficace que le TERS. L'ajout d'une seconde structure en face ne nous empêche donc pas de contrôler les résonnances plasmoniques, et permet **d'améliorer la résolution spatiale et l'efficacité du point chaud et de l'effet de pointe, et ceux sur une dizaine de nanomètres, réglant ainsi le problème de l'imprécision AFM lors de la nanomanipulation.** Ce genre de modèles peut donc donner des indications afin d'optimiser entre autres la géométrie des pointes TERS, de substrats SERS, ou de nanostructures créées par manipulation AFM ou lithographie.

En résumé, la nanomanipulation AFM présente donc des avantages majeurs par rapport au SERS ou au TERS. L'idée de double pointe, ou de placer deux structures l'une en face de l'autre, permet d'améliorer la faible distance nécessaire entre une pointe TERS et le nanoobjet à étudier. Nous pouvons également choisir à volonté de travailler en contact ou en non-contact (évitant ainsi toute interaction chimique entre les deux nano-objets). De plus, l'exaltation du signal s'avère également tout aussi efficace que dans le cas du TERS, et plus contrôlable que celle de substrat SERS. Enfin, la nanomanipulation offre la possibilité de modifier les structures plasmoniques à tout moment, et donc d'accorder leurs résonances plasmoniques en fonction des besoins expérimentaux. En 2012, Savage et al. ont également montré « l'effet tunnel plasmonique » apparaissant entre deux pointes AFM (de grand rayon de courbure 150 nm) recouvertes d'or pour une distance les séparant inférieures à 0,5 nm^[39]. Ce mode se situe entre l'effet d'interaction en champ proche et le mode contact. Bien que non exploité lors de cette thèse, la nanomanipulation pourrait un jour permettre d'appliquer expérimentalement ce principe d'effet tunnel plasmonique.

II.3 Application à la détection d'un nanotube de carbone isolé

Comme nous venons de le voir, les géométries plasmoniques et d'éventuelles ruptures dans leur symétrie donnent des profils de résonance de diffusion différents en fonction de la polarisation utilisée. Il est possible d'accorder leur résonance plasmonique aux besoins expérimentaux. Par exemple un NTC de carbone initialement non détectable à 633 nm, pourrait être détecté à cette longueur d'onde s'il est situé dans le point chaud d'une structure exaltante dont l'une des résonances plasmoniques se situerait aux alentours de 640 nm, via des interactions en champ proche.

Nous créons pour cela, via la manipulation par AFM de nanoparticules d'or, les nanostructures plasmoniques de notre choix, comme la croix ou la ligne visibles Figure 14 (cf. chapitre 2 pour plus de détails sur la nanomanipulation). Nous sommes ainsi capables d'adapter les modes plasmons selon nos souhaits via l'hybridation des modes plasmoniques, comme évoqué lors de la partie précédente, en évitant le processus très utilisé (mais moins fin à l'échelle du nanomètre) de lithographie. Toutes les géométries en deux dimensions sont envisageables.



Figure 14: exemples de structures d'or créées par manipulation AFM de NP Au de 30 nm environ; a) différentes étapes amenant à une croix, puis au logo de l'IMN; b) longue ligne d'environ 6 μm de NP Au, dont la zone autour a été nettoyée.

Nous avons localisé par AFM quelques NTC isolés sur un substrat de Mica. D'après les mesures AFM, ces NTC dont les hauteurs sont inférieures à 3 nm pour NTC 1 et 2, et inférieure à 1,5 nm pour NTC 3, sont des NTC quasi-individuels (tout au plus des ensembles de 2 à 4 NTC). Dans un premier temps, la zone a été nettoyée des particules d'or et éventuelles poussières visibles sur la figure 15 environnants les tubes. Nous les avons ensuite

isolés si besoin et « sondés » par spectroscopie Raman à différentes longueur d'onde. Nous utilisons alors la nanomanipulation AFM afin d'approcher dans leur voisinage des nanoparticules d'or (AuNP). Des structures telles que le losange ou la ligne de la figure 15 ont été créées autour de ces NTC.



Figure 15: gauche : Image AFM de NTC isolés les uns des autres. La zone est ensuite nettoyée des particules d'or et éventuelles poussières proches des NTC; droite : les mêmes nanotubes agrémentés de quelques nanoparticules d'or.

Le losange proche du NTC 1 a complété par une bille de l'autre côté du NTC, afin de créer un pont d'exaltation tel que nous l'avons décrit lors des modélisations par éléments finis de doubles pointes, partie II-1. Les structures plasmoniques ont été légèrement plus rapprochées des NTC par rapport à la figure 15. L'ensemble nanotube et nanoparticules d'or (NTC +AuNP) a été ré-analysé aux longueurs d'ondes déjà utilisés lors de la première étape sans or. En 2008, Tong utilisa ce principe de nanomanipulation pour approcher une bille d'or unique d'un nanotube de carbone et observer l'effet d'exaltation due à l'interaction entre les deux objets à une longueur d'onde ^[40]. Il constata principalement l'obtention d'une exaltation du signal Raman du nanotube d'un facteur 5 ou 6. Dans la suite les résultats principaux pour quelques-uns de ces tubes (NTC 1 et 2) sont décrits. A noter que les spectres qui suivent ont été acquis avec l'ancien système T64000 du laboratoire dont la détection était moins bonne que les nouveaux Jobin-Yvon T64000 ou Renishaw, d'où des temps d'acquisitions plus longs et des signaux très bruités. Reich étudia également en 2014 la forme et l'exaltation de la bande G d'un fagot de nanotubes de carbone dans une cavité de champ proche formée de

deux plots d'or de 100 nm de diamètre obtenus par lithographie ^[41]. Elle observa une exaltation d'un facteur 10³, ce que nous observons également avec nos particules d'or de taille inférieure. Elle met aussi en évidence le fait que les segments exaltés du NTC sont exclusivement ceux contenus dans le point chaud de leur structure plasmonique, et suggère que l'exaltation de la diffusion Raman du tube dépend de la position du nanotube dans cette cavité.

Résultats de la spectroscopie Raman sur le NTC2

Les résultats de la spectroscopie Raman du NTC 2 sont présentés sur la figure 16. **Isolé et sans or,** cet ensemble de nanotubes ne résonne pas à 633 nm, et très faiblement à 561 nm. Un signal est par contre détecté à 514 nm, mais **à des puissances très élevées** : les bandes G (~ 1591 cm⁻¹) et G' (~2670 cm⁻¹), en vert sur les graphes du haut de la figure 16, ont été obtenues pour une acquisition de 600 secondes à une puissance de l'ordre de 25 à50 mW.



Figure 16:en haut : bande G et G' du NTC2 isolé sans or à 514 nm, pour une puissance importante de 25 mW ; en bas : les mêmes bandes du NTC 2 habillée de deux billes d'or de chaque côté, pour une puissance P_{laser} 1000 fois inférieure (25 μ W).

En présence de deux billes d'or (de chaque côté du NTC), les mêmes bandes ont été obtenues (bande G à 1591 cm⁻¹, bande G' à 2670 cm⁻¹) mais **pour une puissance 1000 fois inférieures à la précédente, de 25 \muW.** Si la bande G' est toujours faible, la bande G est légèrement plus intense et surtout plus fine. Une mesure de la bande à mi-hauteur indique une largeur d'environ 6 à 7 cm⁻¹, confirmant les mesures de hauteur AFM sur la quasi-individualité de ces tubes.

Résultats de la spectroscopie Raman sur le NTC1

Nous constatons avec l'exemple précédent une exaltation du signal Raman du NTC2, semblable au SERS. Le NTC1 va quant à lui nous fournir une autre information nous montrant que l'exaltation n'est pas le seul phénomène mis en jeu lors d'interaction entre le nanotube de carbone et sa structure plasmonique. Isolé et sans or, il ne résonne ni à 647 nm ni à 561 nm. En revanche, lorsqu'il est agrémenté d'un losange d'or et d'une bille unique sur son autre côté (cf. figure 15), un signal Raman est détecté uniquement pour cette dernière longueur d'onde (**figure 17**), à une puissance remarquable de 3,3 μ W. Tous les modes sont observés, en particulier un RBM à 215 cm⁻¹, une bande G fine haute en nombre d'onde à 1600 cm⁻¹ de largeur à mi-hauteur 6 cm⁻¹, et une bande G' à 2668 cm⁻¹. Le RBM est ici très faible, presque caché dans le bruit, et de nombreuses bandes du mica dans cette région spectrale sont présentes. Le spectre correspondant de la figure 17, où le RBM apparaît plus nettement, a été obtenu par soustraction pondérée afin de supprimer les signaux indésirables.

Peu de NTC sur notre diagramme de Kataura correspondent à un tel RBM. Le NTC le plus proche serait un métallique de chiralité (8,8) (RBM à 215,7 cm⁻¹), possédant une transition électronique de 18323 cm⁻¹ (545,76 nm). Un autre tube possible serait le (**12,3**) dans sa transition électronique M_{11}^- (16872 cm⁻¹, soit 593 nm) et M_{11}^+ (19926 cm⁻¹, soit 502 nm), et dont le RBM a pour nombre d'onde théorique 217 cm⁻¹. Pour un tel fagot contenant peu de NTC, aucun de ces deux tubes ne devrait résonner pour une excitation de 561 nm, ce qui est bien le cas sans la présence de nanostructure plasmonique.



Figure 17: en haut : bande G et G' du NTC1 à 561 nm pour une faible puissance de 3,3 μW ; en bas : RBM du NTC1 obtenue après traitement du spectre et élimination des bandes du substrat de mica.

Non seulement ces spectres ont été obtenus pour une puissance très faible de 3,3 μ W, mais la présence de l'or a permis de mettre en évidence plusieurs bandes préalablement « silencieuses ». Le fait que les 3 bandes soient visibles signifie que l'exaltation n'est pas le seul phénomène agissant ici. La structure métallique agit comme une antenne capable de rendre le NTC détectable par un changement de sa fenêtre de résonance grâce à des interactions en champ proche.

Afin d'essayer de départager les deux chiralités en concurrence, la structure en losange du NTC1 a alors été modélisée par éléments finis selon les observations AFM (cf. figure **18**). La bille à l'écart du losange, située de l'autre côté du NTC, assure, malgré le gap important entre les deux parties de la structure d'or, l'influence de la LSPR sur le NTC grâce à un « pont d'exaltation ». L'exaltation du champ proche (cartographie de gauche de la figure 18) est relativement importante (un facteur d'exaltation d'environ $\frac{|E_{loc}|^4}{|E_0|^4} \approx 4096$, avec $|E_0| =$

1 V/m) malgré le fait que la mesure ait été faite au milieu du gap (soit à l'endroit de ce dernier où l'exaltation est la plus faible). Ceci correspond bien à la différence de puissance nécessaire à l'apparition d'un spectre constatée entre un NTC « nu » et « habillé » d'or (environ 1000 fois inférieure avec 2 billes de chaque côté pour le NTC2 par exemple).



Figure 18: Cartographie du champ proche de la structure en losange plus une bille. Le graphe de droite correspond au SCS de la structure plasmonique. La position en lonqueur d'onde des résonances en diffusion Raman de chaque bande pour le **(12,3)** est indiquée

De plus, les différentes résonances de ces tubes (de la transition électronique à la bande G') sont localisées dans une fenêtre spectrale d'environ 95 nm. La **résonance plasmonique quant à elle est très large**, avec une largeur à mi-hauteur d'environ 100 nm. Nous avons indiqué sur le graphe de la figure 18 la position en longueur d'onde des résonances de chaque bande (RBM, G, G' et la transition électronique $|M_{11}|$) pour les trois chiralités. Le $(12,3)^+$ est clairement en dehors de la résonance plasmonique. Pour le (8,8), la transition et le RBM tombe en pleine résonance du losange. Le RBM devrait donc être très fortement exalté, ce qui n'est pas le cas sur nos spectres Raman. Nous pensons que cette chiralité n'est pas la bonne. En revanche, la résonance plasmonique couvre l'ensemble des résonances du (12,3)⁺ : à son RBM, résonant à 585 nm serait deux fois moins exaltée que la bande G résonante à 541,6 nm, et légèrement moins que la bande G' résonant à 512,24 nm. Ceci correspond bien à ce que nous avons observé expérimentalement : l'apparition d'un spectre de 3 bandes dont la bande G est bien visible et les deux autres bandes moins évidentes, en particulier la RBM réelle mais difficilement repérable dans le bruit. L'influence large des plasmons dans le domaine du visible permet donc l'observation des principaux modes d'un NTC, au même moment pour une même longueur d'onde.

> Utilisation du point chaud pour supprimer le signal Raman du substrat

Prenons cette fois ci un NTC individuel détectable à 514 nm sans nanostructures d'or à proximité (spectre figure 19a) à 1mW. Une bande G intense est visible à 1590 cm⁻¹, ainsi qu'une bande G' faible à 2682 cm⁻¹. Il est difficile d'affirmer avec certitude la détection d'un RBM. De plus à cette puissance un fond important est présent, accompagné des bandes Raman caractéristiques du substrat de verre de silice dans les bas nombres d'onde (inférieur à 1200 cm⁻¹). La même structure en losange avec une bille de l'autre côté du NTC a ensuite été créée par AFM à son voisinage (figure 19b). A 514 nm le spectre du NTC est très semblable à la situation précédente: pour les mêmes puissances et polarisations, nous retrouvons une bande G toujours aussi intense, une bande G' faible à 2684 cm-1. Le RBM est toujours aussi difficile à déterminer. Le changement radical se trouve cependant du côté du fond du spectre : celui-ci est en effet devenu très faible et les bandes caractéristiques du substrat de verre de silice ne sont plus visibles.

Cette étude montre un autre avantage des points chauds générés par des nanostructures à la géométrie contrôlée. La polarisation n'est ici pas optimale pour exploiter un effet de pointe, et donc provoquer une exaltation maximale. La LSPR de la nanostructure en losange n'est donc pas très intense ni très large en longueur d'onde (ce qui explique que les bande G' et RBM ne soient pas plus intense dans ce cas, même pour une puissance proche de 1 mW). Mais elle est en contrepartie très localisée spatialement. Si le grand gap entre le losange et la bille unique ne semble pas apporter d'exaltation forte, le point chaud très localisé de la structure permet à cet endroit d'éteindre le signal de fond du substrat et ainsi de s'affranchir d'un signal « polluant », pouvant parfois nettement diminuer la qualité d'observation du spectre d'intérêt.



Figure 19: à gauche: image AFM d'un NTC individuel accompagné de son spectre Raman à 514 nm; à droite: image AFM du même NTC avec structure en losange, et son spectre à 514 nm de l'ensemble obtenu au niveau du point chaud plasmonique. L'or éteint le signal du substrat visible. Les deux spectres ont été obtenus en polarisation orthogonale (alignée au tube), pour une même puissance de 1mW et un même temps d'acquisition (1s)

Conséquence de l'interaction de champ proche NpAu-NTC sur les structures plasmoniques

De façon inattendue sur cet échantillon, l'intensité des spectres observés a rapidement diminué au bout d'un certain temps d'acquisition, jusqu'à leur disparition, et ceux pour les trois NTC 1, 2 et 3 présentés figure 20. Seule l'augmentation de la puissance aux environs du milliwatt nous a permis de réobserver le signal. Nous sommes donc retourné imager la zone de l'échantillon concernée à l'AFM (cf. colonne de droite sur la figure 20).

Nous constatons qu'à l'endroit où nous avons focalisé notre laser lors des expériences Raman, les nanoparticules ont manifestement changé de position et de forme. En effet celles constituant le losange, ou encore celle du NTC3 ont comme fusionné en un agrégat dans lequel nous ne discernons plus correctement chaque particule. Les traces d'eau et de surfactant visibles sur la gauche du nanotube ne sont plus présentes après le passage au spectromètre, suggérant un éventuel échauffement lors de l'expérience. Les particules d'or se sont également rapprochées de leur NTC voisin, probablement jusqu'au contact. Cette proximité est très probablement responsable de la disparition dans le temps des signaux Raman. Il y a donc surement une interaction importante entre le champ électromagnétique appliqué et les propriétés d'une part de ces tubes, d'autre part des nanoparticules d'or.



Figure 20: images AFM de l'évolution des nanostructures avant et après expériences de spectroscopie Raman. Les billes ont comme "fusionnées" et se sont rapprochées du NTC, probablement jusqu'au contact

Les billes d'or ont été écartées des NTC et renforcées par AFM. Cependant une séparation des agrégats nouvellement formés par laser ne semble pas si évidente et le losange n'a pas été remis dans sa configuration initiale. Suite à cette manipulation, le signal Raman émerge de nouveau à 5μ W, avant de diminuer de nouveau lorsque l'on augmente la puissance laser (dès 17 μ W). Une nouvelle séance d'imagerie à l'AFM montre que les agrégats ont encore été modifiés et approchés des tubes, confirmant ici le rôle de la proximité NpAu-NTC dans l'occultation du signal Raman.

Des tests en puissance sur des billes d'or seules présentes sur le même échantillon n'ont pas débouché sur les mêmes observations : **aucune bille n'a été déplacée sans la présence à proximité de nanotubes de carbone**. Nous n'avons pas trouvé avec certitude une explication à ce phénomène lors de cette thèse. Plusieurs questions et hypothèses demandent réponse : entre autres, les points chauds importants pourraient avoir créé de hautes températures responsables de l'endommagement du réducteur/stabilisateur maintenant l'or dans sa forme colloïdale et amenant à leur « fusion », un fort gradient de champ entre les deux nano-objets pourrait être responsable de tels rapprochements. Si les modélisations Comsol montrées lors de ce chapitre ne montrent pas de gradients suffisamment importants pour générer ce phénomène de « *trapping* », la nature métallique des NTC étudiés ici joue certainement un

rôle très importants, cette manifestation n'ayant pas eu lieu lorsque cette méthode de nanostructuration a été appliquée à des NTC semi-conducteurs.

Conclusion du II-3

Notons que très récemment en juin 2015, Lee et al. ont publié ce principe plasmonique afin d'étudier le profil SERS de molécules de Cy3 localisées dans le champ proche de structures plasmoniques aux géométries différentes^[4]. En résumé de notre travail et du leur, nous constatons que les champs proche, lointain et le SERS sont intimement liés (comme le suggère déjà la relation de Stratton-Chu utilisée dans COMSOL pour exprimer le champ lointain en fonction du champ proche). Leurs principales conclusions, rejoignant les nôtres, sont que les modes plasmoniques sont continument affectés par l'angle interne de la structure. Un trimère diffuse également plus qu'un dimère. Néanmoins le gap, séparant les particules entre elles, semble jouer un rôle plus important que la géométrie dans l'intensité du SERS. Une variation du gap de 0,5 nm suffit en effet à faire une différence de plusieurs ordres de grandeur sur l'intensité du signal SERS. Une telle précision est délicate à atteindre par AFM lors de nanomanipulations. Cette difficulté peut être compensée par la création par AFM de structures composées de deux objets d'or de part et d'autre de la molécule d'intérêt afin de créer un pont d'exaltation augmentant l'influence de la LSPR. Un changement de géométrie est quant à lui plus utile pour l'accordabilité de la LSPR, permettant de détecter des nanoobjets préalablement indétectables tout le long du spectre visible. Pendant une expérience de type SERS où la polarisation du champ incident n'est pas contrôlée, il est très probable que plusieurs modes LSPR interviennent lors de l'exaltation, prédominamment ceux dus aux polarisations transversales et longitudinales.

Le fait que les 3 bandes du NTC2 soient visibles en présence de l'or suggère que ce dernier a élargi la fenêtre de résonance Γ du nanotube, particulièrement fine et importante dans l'étude de NTC individuels comme nous l'avons démontré lors du chapitre 3. Si de plus amples expériences sont nécessaires à la compréhension de l'interaction en champ proche NpAu-NTC, la résonance plasmonique des colloïdes d'or s'avère être un outil puissant de plus en plus connu pour la détection de nano-objets. Cependant, en fonction du but de l'étude, ces propriétés peuvent cacher de subtiles mais importantes informations à propos de ces objets, **tels que des décalages de résonance dus à des déformations structurelles ou électroniques** comme dans le cas de notre NTC déformé présenté à la fin du chapitre 3. Ce

genre de détails peut être crucial pour le développement d'applications souhaitant utiliser entre autres des nanotubes de carbone individuels.

III. Modéliser la diffusion Raman exaltée de surface par éléments finis

Les résonances plasmoniques sont de plus en plus exploitées dans l'exaltation de processus liés aux énergies, en particulier dans le domaine du visible. Il est donc important de comprendre comment celles-ci interagissent avec les molécules qui leur sont exposées. Or ces interactions de champ proche ne sont pas encore totalement comprises. David Masiello s'est appliqué depuis ces dernières années (en particulier en 2014) à développer une description théorique semi-classique plus complète de ces processus plasmons-molécule, en particulier du SERS^[42–46]. Une approche totalement quantique a aussi été décrite par Bernard Humbert et Victor Le Nader lors de la thèse et du post-doctorat de ce dernier ^[47] (cf. chapitre 1).

Lors du processus SERS, il est généralement admis que l'exaltation est majoritairement due aux mécanismes électromagnétiques. L'estimation la plus souvent faite pour calculer le facteur d'exaltation $SERSFE_{SERS}$ est alors basée sur la formule suivante :

$$FE_{SERS} \approx \left|\frac{E_{loc}(\omega_{inc})}{E_{inc}}\right|^2 \left|\frac{E_{loc}(\omega_{Raman})}{E_{inc}}\right|^2 \approx \left|\frac{E_{loc}(\omega_{inc})}{E_{inc}}\right|^4$$
 I-8

avec E_{loc} le champ local, E_{inc} le champ incident (1 V/m pour nos modélisations), ω_{inc} la fréquence du champ incident, et ω_{Raman} celle de la diffusion inélastique. Or cette formule ne donne qu'une approximation du FE (que nous appellerons dans la suite approximation PW pour Plane Wave, se référant au caractère d'onde plane de l'onde incidente). Le champ électromagnétique incident influe sur la molécule, mais également sur les particules d'or. Les résonances plasmoniques de ces dernières interagissent avec la molécule, via l'échange de photon virtuel. Cette première étape est décrite par le schéma de Feynman (figure 21b). La molécule diffuse alors à sa longueur d'onde de vibration. Dans un second temps cependant, pour une distance faible entre les deux nano-objets, il est possible que la molécule excitée par le champ proche réémette également en direction des particules d'or des photons virtuels (schéma de Feynman de droite sur la figure 21). Ces dernières sont alors excitées à l'énergie de vibration de la molécule et vont à leur tour diffuser cette longueur d'onde. Cette seconde étape n'est pas prise en compte lors de l'approximation I-8.Cette approximation PW ne considère que le champ proche vu par le dipôle et ne prend pas en compte de « re-radiation du dipôle » (RD) vers l'or, telle que décrite par la figure 21c (la description quantique des schémas de Feynman est disponible en fin du chapitre 1, III-4).



Figure 21: Schéma de principe des deux types d'interaction en champ proche impliqués dans le SERS/TERS

En 1980, dans le but d'expliquer l'effet de la rugosité sur les résultats SERS, Kerker présentait le facteur d'exaltation pour le mode à 1010 cm⁻¹ de la pyridine proche d'une sphère d'argent ^[48]. Dans son étude, il concluait que le facteur d'exaltation était fortement dépendant du rayon de la sphère métallique (forte baisse pour un rayon supérieur à environ 5 nm). Ils auraient trouvé des résultats similaires pour l'or, mais avec une exaltation maximale à 515nm et un facteur d'exaltation deux fois moins important que dans le cas de l'argent. Il est surtout l'un des premiers à évoquer dans sa théorie de multiples réflexions entre la particule d'or et la molécule (avec Efrima et Metiu en 1978^[49-51]).Cependant, il évoque rapidement le fait qu'il ne constate pas de différences majeures sur le FE entre les deux approches. Dans une publication de 2009, Schatz et Ausman comparent les résultats obtenus par l'approximation I-8 et ceux obtenus en incorporant l'effet de re-radiation dipolaire ^[52]. Si la différence entre les deux visions est très faible lorsque le dipôle est orienté selon la polarisation du champ incident (et le détecteur perpendiculairement), ce n'est pas le cas de molécules et détecteurs placés sous d'autres configurations. Une différence d'un facteur 2 ou 3 dans le facteur d'exaltation est en particulier mise en évidence. Cela signifie que l'approche de re-radiation dipolaire, plus rigoureuse, peut être importante lors d'étude quantitative des phénomènes SERS. En fonction des configurations, l'approximation I-8 peut être responsable d'une surestimation de l'exaltation, avec des erreurs pouvant être supérieures à 50%. Cela signifie que l'approche de re-radiation dipolaire, plus rigoureuse, peut être importante lors d'études quantitatives des phénomènes SERS.

Nombres de nos expériences consistant en la diffusion SERS de molécules uniques (ou de faible densité sur l'échantillon), et ses dernières ayant rarement une orientation prédéfinies sur les substrats, il est important pour nous de prendre en compte ce phénomène.

Nous souhaitions vérifier que des modèles par éléments finis sont capables de nous fournir ce type de résultat incluant la ré-radiation entre la molécule et la particule d'or, et si possible donner une estimation de la distance pour laquelle un tel phénomène se produit.

Dans la partie Physique de COMSOL, il est possible d'introduire la fonction « Electric Point Dipole ». Elle représente le cas limite pour lequel la longueur d'un filament de courant (de courant uniforme I) tend vers zéro, tout en maintenant le produit entre I et d. Elle permet donc d'introduire un dipôle électrique en un point de la géométrie, dont le moment dipolaire est défini par l'utilisateur. Nous avons organisé cette étude en différentes étapes que nous détaillerons :

- Définition d'une molécule par intégration d'un dipôle dans le modèle
- Modélisation de la structure plasmonique sans présence du dipôle
- Modélisation de l'approximation I-8
- Modélisation de l'approximation I-8 complétée de la re-radiation du dipôle.

1- Dipôle seul

En première approximation, nous pouvons décrire, en l'absence de particules métalliques, la molécule diffusante par un dipôle électrique classique oscillant, rayonnant à une fréquence ω_{inc} et situé à une distance r de l'origine, dont le moment dipolaire s'écrit :

$$p = \alpha E_{loc}(r, \omega_{inc}) = \begin{cases} p_x \\ p_y \\ p_z \end{cases} \begin{cases} \alpha_{xx} E_x + \alpha_{xy} E_y + \alpha_{xz} E_z \\ \alpha_{yx} E_x + \alpha_{yy} E_y + \alpha_{yz} E_z \\ \alpha_{zx} E_x + \alpha_{zy} E_y + \alpha_{zz} E_z \end{cases}$$
[C.m] I-9

où E_{inc} est le champ incident.

Dans un premier temps nous avons choisi ici par simplicité un tenseur symétrique pour la polarisabilité de la molécule (et donc le moment dipolaire à informer). Les valeurs sont estimées à partir de la polarisabilité du benzène. Elle s'écrit:

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1,33.10^{-33} & 0 & 0 \\ 0 & 1,33.10^{-33} & 0 \\ 0 & 0 & 1,33.10^{-34} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C^2.m^2.J^{-1} \end{bmatrix}$$

Les courbes dipolaires de la diffusion en champ lointain du dipôle seul donnent le résultat suivant (figure 22):



Figure 22: Courbes polaires du champ lointain diffusé par le dipôle seul, avant toute interaction (en l'absence de particules d'or et de champ incident).

> 2- Cartographie de champ proche de la structure plasmonique sans dipôle

Toutes les équations décrivant le facteur d'exaltation du SERS, dont l'équation I-8, mettent en évidence l'importance du rôle du champ proche visible par la molécule. Nous devons donc modéliser la cartographie de ce champ proche afin de pouvoir l'appliquer au dipôle comme décrit via l'équation I-9. Nous choisissons dans un premier temps la structure simple du dimère d'or, constitué de billes de 20 nm dont la section efficace de diffusion pour une excitation longitudinale est donnée figure 23 ci-dessous.



Figure 23: gauche : cartographie du champ proche d'un dimère d'or composé de particules de 20 nm de diamètre; droite: SCS du dimère d'or

Sa résonance de diffusion se situe autour de 525 nm. La cartographie du champ proche va nous permettre de relever les valeurs de ce dernier sur l'ensemble de la géométrie, et donc de déterminer le champ proche vu par le dipôle à chaque emplacement que nous lui donnerons. La norme du champ proche au niveau du point chaud est de normE = 8,8V/m.

> 3- Approximation PW I-8

Dans l'approximation PW I-8, la re-radiation du dipôle n'est pas prise en compte. Cette équation sous-entend que seul le champ proche (généré à la fois par les billes d'or et le champ incident) est responsable de l'exaltation de la diffusion du dipôle en champ lointain. Lors de cette troisième étape, le champ incident est donc **complètement coupé** ($E_{inc} = 0 V/m$). La polarisabilité du dipôle est maintenant remplacée par un tenseur de polarisabilité exalté par le champ proche dû à la présence des LSPR de l'étape 2 :

$$p = \alpha E_{tot} = \alpha (E_{inc} + E_{cp})$$
 I-11

où E_{cp} le champ proche dans lequel baigne la molécule. Nous nous plaçons dans une situation où le laser d'exaltation serait proche de la résonance plasmonique, soit 530 nm.

Les données de champ proche sont alors issues du modèle de dimère de l'étape 2 pour cette même longueur d'onde. Afin de ne pas provoquer de re-radiation du dipôle vers les billes

d'or, ces dernières sont également remplacées par de l'air. Le calcul est lancé sur un balayage en longueur d'onde de 200 à 800 nm, mais la partie qui nous intéresse le plus et sur laquelle nous nous focaliserons est située entre 500 et 600 nm, aux alentours de la résonance plasmonique du dimère située autour de 530 nm (cf. figure 23). Ce calcul est effectué pour différentes locations du dipôle le long de l'axe y (et x=0nm). Les principaux résultats sont montrés figure 24.

Le dipôle **seul** fournit une diffusion en champ lointain (normEfar) d'une intensité maximale de **3,7.10⁻²⁸ V/m** entre 500 et 600 nm (cf. figure 22). Une fois « baigné » dans le champ proche généré par le champ incident et les particules d'or en appliquant **I-11**, nous obtenons :

- pour y = 0 nm : normEfar = $2,3.10^{-27}$ V/m, exaltation d'un facteur 7.
- pour y = 5 nm : normEfar = $7,5.10^{-28}$ V/m, exaltation d'un facteur 2.
- pour y = 10 nm : normEfar = $2,3.10^{-28}$ V/m, légère diminution d'un facteur 0,7.
- pour y = 100 nm : normEfar = $2,9.10^{-28}$ V/m, semblable au dipôle seul (facteur 0,9).

Un ordre de grandeur a été gagné entre le dipôle seul et le dipôle affecté par le champ proche des nanoparticules d'or. L'exaltation est réduite de moitié dès 5 nm de distance, et retourne à la valeur du dipôle seul après plusieurs dizaines de nanomètres. Une légère baisse de normEfar est même constatée à 10 nm de distance, cette zone correspondant à une faible extinction du champ proche due au comportement dipolaire du dimère (aligné selon x en 2). Soit **r** la distance entre l'origine de la sphère et le dipôle (coordonnée y du dipôle), et *a* le rayon de la particule d'or (10 nm ici). Une conclusion de Kerker était en effet que le facteur d'exaltation SERS diminuait drastiquement (de 10^6 à 10) pour un rapport r/a= 3.

La diffusion en champ lointain suit une diffusion de type Rayleigh, avec deux lobes parfaitement symétriques et une diminution régulière de l'intensité suivant l'augmentation en longueur d'onde (Figure 24). Sous cette forme, aucune longueur d'onde ne ressort. La diffusion du dipôle, bien que globalement exaltée, ne semble pas liée à la résonance plasmonique du dimère. De plus, le champ électrique incident étant orienté selon Ex, le dipôle s'oriente dans la même direction malgré sa polarisabilité symétrique. Le point chaud étant excité selon le même axe, il ne change pas l'orientation du dipôle pour y = 0 nm et 5 nm.



Figure 24: Courbes polaires de diffusion en champ lointain du dipôle selon l'approximation PW I-8 pour le dipôle situé à x=0nm et y=0, 5, 10 et 100 nm

4- Prise en compte de la re-radiation du dipôle

Lors de l'étape 3 précédente, le champ local induit par les particules métalliques modifie le moment dipolaire du dipôle. Cependant l'absence des billes empêche le dipôle de rediffuser vers ces dernières. Afin de considérer cette re-radiation, l'étape 3 est répétée en présence des nanoparticules d'or. Les principaux résultats sont résumés figure 25 et le tableau ci-dessous.

	1-Dipôle seul	2- Approximation PW	3- Avec re-radiation du dipôle
y=0 nm	3,7.10 ⁻²⁸ V/m	2,3.10 ⁻²⁷ V/m	1,9.10 ⁻²⁶ V/m
y=5 nm	3,7.10 ⁻²⁸ V/m	7,5.10 ⁻²⁸ V/m	1,95.10 ⁻²⁷ V/m
y= 7 nm	3,7.10 ⁻²⁸ V/m	4,2.10 ⁻²⁸ V/m	6,8.10 ⁻²⁸ V/m
y= 10 nm	3,7.10 ⁻²⁸ V/m	2,3.10 ⁻²⁸ V/m	2,5.10 ⁻²⁸ V/m

En tenant compte de la re-radiation, un ordre de grandeur est gagné par rapport à l'approximation PW au niveau du point chaud (y=0nm). L'intensité diminue également jusqu'à environ 10 nm où l'on finit par retrouver nos résultats de l'étape 3. De plus contrairement au cas de l'approximation PW nous pouvons voir sur ses courbes polaires qu'au point chaud la diffusion la plus importante n'est plus celle naturelle du dipôle suivant une diffusion de Rayleigh (comme lors des étapes 1 et 3). A cet endroit, la longueur d'onde la plus diffusée se situe à 530 nm, soit à la longueur d'onde correspondant au maximum de résonance plasmonique du dimère d'or. La diffusion suit en fait le profil de la résonance de la structure d'or. A 10 nm de ce point chaud, la diffusion la plus importante est de nouveau 500 nm, puis 510, 520 etc. comme le veut une diffusion Rayleigh.

Conformément à **l'équation I-56 du chapitre 1** correspondant au schéma de Feynman figure **21b**, l'effet de re-radiation du dipôle *A* vers la bille *M* ajoute deux termes de résonance d'où une exaltation supplémentaire. Nous remarquons également qu'une zone de « transition » se met en place entre 3 et 8 nm, pour laquelle le maximum observé en champ lointain n'est ni à 530 nm (résonance du dimère d'or), ni 500 nm (la longueur d'onde la plus diffusée sur notre plage en l'absence de billes, cf. figure 22), mais réside « entre deux », pour des valeurs telles que 520 nm à 5 nm ou 510 nm à 7 nm.

					Τ	Τ	
570	560	550	540	530	520	510	· 500
m	nm	nm	nm	nm	nm	nm	m



Figure 25: Courbes polaires de diffusion en champ lointain avec re-radiation du dipôle, situé à x=0nm et y=0, 5, 7 et 10 nm. L'étude a été faite pour les différentes longueurs d'ondes mentionnées dans la légende encadrée. Différents comportements de la diffusion du dipôle en champ lointain sont observés, en fonction de la distance point chaud-dipôle (y) et de la longueur d'onde

Nous pouvons imaginer qu'à une distance ni trop proche ni trop lointaine des billes, le maximum d'exaltation pourrait se situer à une longueur d'onde moyenne entre la résonance plasmonique et la résonance de vibration de la molécule. Un tel phénomène a déjà été observé expérimentalement^[53].De plus les pôles ne sont plus symétriques lorsque l'on s'éloigne du point chaud, les billes d'or absorbant ou bloquant une partie de la diffusion, du côté opposé à celui où se situe le dipôle.

Si l'on fixe désormais y à 11 nm, et que l'on bouge le dipôle le long de x (pour x = -5, -10, -15, et -20 nm), les résultats de la figure 26 sont obtenus. Une légère extinction est visible de x = 0 à 10 nm sur la cartographie du champ proche, ce qui s'accompagne de la diffusion en champ lointain la plus faible observée jusqu'ici (1,5.10⁻²⁸ V/m). A partir de 10 nm, les plasmons de surface sont plus actifs, et l'exaltation de la diffusion du dipôle seul est multipliée par deux pour x= 15 nm et 20 nm. Le champ proche étant loin d'être aussi fort qu'au point chaud, le champ lointain n'est pas aussi intense que lors de la variation sur l'axe y. Ce que nous voyons en revanche est que l'orientation du dipôle a fortement changé par rapport à celles des figures 23, 24 et 25. Sur la cartographie du champ proche en faut de la figure 26 sont également tracés les vecteurs de Poynting du champ. Il est alors aisé de vérifier que le dipôle s'oriente selon ces vecteurs et les lignes de champ de la ligne de la structure. Les points x=10 nm et surtout x=5nm sont les lieux de changement de direction importants de ces vecteurs. En fonction de la longueur d'onde d'excitation, les lignes vont beaucoup changer à ces endroits, d'où les variations importantes des courbes dipolaires qui ne semblent même plus manifester de pôles distincts pour les longueurs d'onde inférieures à 520 nm. L'orientation du dipôle est donc sensible non seulement à la polarisation du champ électrique incident, mais surtout à celle du champ proche électrique. En fonction de la localisation de la molécule sur la structure plasmonique ou SERS, son orientation est susceptible de changer.

Cela signifie que la structure impose à la molécule une certaine disposition et exalte certains modes en priorité. Ces propriétés sont susceptibles de changer drastiquement en fonction de la polarisation du champ incident et donc du mode plasmonique excité sur une structure plus complexe. Ce genre de données peut aider à interpréter les spectres SERS acquis, en particulier dans le cas de molécules uniques.



Figure 26: en haut: cartographie du champ proche du dimère d'or, complétée par les vecteurs de Poynting l'environnant (flèches rouges); Les courbes polaires de champ lointain sont obtenues pour y=11 nm et x=5, 10, 15 et 20 nm.

Conclusion

Après avoir démontré la capacité des éléments finis à modéliser les phénomènes d'exaltation plasmonique en champ proche et champ lointain en les confrontant aux solutions analytiques exactes, nous avons lors de ce chapitre décrit différentes structures composées de nanoparticules métalliques. En particulier, ces calculs nous ont permis d'estimer une structure équivalente au TERS en intensité, et permettant de contrer les défauts de la nanomanipulation, à savoir principalement la faible précision des déplacements en dessous de 5 nm. Nous avons pu déterminer les propriétés en champ proche et en champ lointain des structures créées expérimentalement par AFM, et ainsi commencer à comprendre l'étendue de l'interaction entre des objets métalliques SERS/TERS/SHINERS et des nano-objets tels que des nanotubes de carbone individuels ou en petits fagots. Notamment l'exaltation n'est pas le seul phénomène contribuant à la détection de molécules uniques : une interaction entre les différentes résonances semble avoir lieu. Celle-ci permet alors de détecter des nano-objets non résonants à la longueur d'onde d'excitation. Inversement, l'avantage des méthodes d'exaltation plasmoniques peut se transformer en inconvénient en cachant certaines informations importantes, telles que des glissements de résonnances dus à des variations des propriétés électroniques et/ou structurelles des nanotubes de carbone décrits lors du chapitre 3. La nano-structuration pourrait également avoir un rôle à jouer pour une meilleure résolution des signaux de diffusion Raman. Ces expériences méritent d'être approfondies en les répétant sur nos nouveaux spectromètres, plus sensibles, et pour des structures plus complexes.

Nos calculs numériques par éléments finis suggèrent enfin que l'intensité observée en diffusion est bien sensible à la re-radiation du dipôle, interaction de couplage en champ proche entre la molécule et les modes plasmoniques de la structure d'or pour une distance inférieure environ à 8 nm. L'exaltation du signal de diffusion de la molécule (assimilable au SERS ou au TERS) est bien due à un processus en principalement deux étapes intégrant une re-radiation de la diffusion de dipôle vers les billes d'or, tel que Bernard Humbert et Victor Le Nader l'ont quantiquement exprimé lors de la thèse et le post doc de ce dernier. Elle est également plus importante si l'orientation du dipôle est parallèle à l'axe du gap. Si cela ne change pas considérablement l'intensité Raman selon Kerker, cette approche fournit un résultat et une interprétation des phénomènes en jeu en SERS plus justes que l'approximation faite en **I-8**. Un trimère a également été étudiée. Bien que non présentée ici, les mêmes
tendances s'en déduisent : exaltation de la diffusion en champ lointain plus importante pour les points chauds les plus notables, orientation du dipôle en fonction des lignes dessinées par le champ proche autour de la structure, et une meilleure estimation des phénomènes en jeu lorsque l'on prend en compte la re-radiation du dipôle vers les plasmons. Ces trimères et d'autres structures métalliques présentant des profils de résonances plus complexes, cette étude par éléments finis demande à être développée sur l'ensemble du domaine visible et pour différentes polarisations du champ incident. Bien que non finis au moment de la rédaction de cette thèse, nous avons commencé des modélisations dans lesquelles les géométries métalliques sont complétées d'un tube simulant un nanotube de carbone. Celui-ci est décrit par des fonctions diélectriques mesurées sur des NTC dans le cadre de l'ANR SPRINT, ou approximées par celles du graphène. Particulièrement, donner une caractéristique métallique à ce tube modélisé pourrait éventuellement permettre d'expliquer le phénomène de « *trapping* » observé avec les NP Au et les NTC métalliques de la section II.3.

REFERENCES

- [1] E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, Annu. Rev. Phys. Chem. 2012, 63, 65–87.
- [2] E. C. Le Ru, P. G. Etchegoin, MRS Bull. 2013, 38, 631–640.
- [3] L. Chuntonov, G. Haran, J. Phys. Chem. C 2011, 115, 19488–19495.
- [4] H. Lee, G.-H. Kim, J.-H. Lee, N. H. Kim, J.-M. Nam, Y. D. Suh, Nano Lett. 2015, 15, 4628–4636.
- [5] L. Tong, H. Wei, S. Zhang, Z. Li, H. Xu, Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15, 4100–4109.
- [6] H. Lee, J.-H. Lee, S. M. Jin, Y. D. Suh, J.-M. Nam, Nano Lett. 2013, 13, 6113–6121.
- [7] J.-P. Berenger, J. Comput. Phys. 1994, 114, 185–200.
- [8] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Phys. Rev. B* 1972, *6*, 4370–4379.
- [9] P. G. Etchegoin, E. C. L. Ru, M. Meyer, J. Chem. Phys. 2006, 125, 164705.
- [10] H. Wiklund, *Numerical Calculations of Optical Structures Using FEM*, Institutionen För Fysik, Kemi Och Biologi, **2006**.
- [11] Adams Stratton Julius, *Electromagnetic Theory*, Mcgraw Hill Book Company, **1941**.
- [12] B. Quinnez, "Notes de lecture sur le livre 'Triangulation de Delaunay et Maillage: applications aux éléments finis,'" **1998**.
- [13] P.-L. George, H. Borouchaki, *Triangulation de Delaunay et maillage: applications aux éléments finis*, Hermès, **1997**.
- [14] P. J. Frey, P.-L. George, *Maillages: applications aux éléments finis*, Hermès Science Publications, **1999**.
- [15] J. Dompierre, "Qualité des maillages," can be found under http://fr.slideshare.net/julien_dompierre/qualit-des-maillages, **2011**.
- [16] "Meshing Your Geometry: When to Use the Various Element Types | COMSOL Blog," can be found under http://www.comsol.com/blogs/meshing-your-geometry-various-element-types/, n.d.
- [17] "Index of /facilities/software/COMSOL/4.3a/doc/pdf/rf," can be found under http://nf.nci.org.au/facilities/software/COMSOL/4.3a/doc/pdf/rf/, **n.d.**
- [18] "Introduction to nanoparticle characterization in COMSOL," can be found under http://srdjancomsol.weebly.com/, **n.d.**
- [19] "Mie Scattering Plasmonic 35a1," can be found under https://www.scribd.com/doc/77617970/Mie-Scattering-Plasmonic-35a1, n.d.
- [20] "Microsoft PowerPoint TL_Optic_Nano_Structure_ETH_080709.ppt Comsol2009.pdf," can be found under http://alphard.ethz.ch/Hafner/Workshop/Comsol2009.pdf, **n.d.**
- [21] "Mie Scattering of Electromagnetic Waves," can be found under http://www.comsol.com/paper/mie-scattering-of-electromagnetic-waves-15917, **n.d.**
- [22] "Microsoft Word MieSolution-Paper-final.docx crompton_paper.pdf," can be found under https://cn.comsol.com/paper/download/181101/crompton_paper.pdf, n.d.
- [23] C. F. Bohren, D. R. Huffman, Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley, 1983.
- [24] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 7238–7248.
- [25] M. A. van Dijk, A. L. Tchebotareva, M. Orrit, M. Lippitz, S. Berciaud, D. Lasne, L. Cognet, B. Lounis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3486–3495.
- [26] "Microsoft Word Mie_v2.doc maetzler_mie_v2.pdf," can be found under http://www.atmo.arizona.edu/students/courselinks/spring08/atmo336s1/courses/spring09/atm o656b/maetzler_mie_v2.pdf, n.d.
- [27] G. M. H. V. L. Y. Loke, Appl. Phys. B 2013, 115, DOI 10.1007/s00340-013-5594-z.
- [28] J. B. Lassiter, J. Aizpurua, L. I. Hernandez, D. W. Brandl, I. Romero, S. Lal, J. H. Hafner, P. Nordlander, N. J. Halas, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1212–1218.
- [29] H. Wang, Y. Wu, B. Lassiter, C. L. Nehl, J. H. Hafner, P. Nordlander, N. J. Halas, Proc. Natl. Acad. Sci. 2006, 103, 10856–10860.
- [30] E. Prodan, P. Nordlander, J. Chem. Phys. 2004, 120, 5444–5454.

- [31] S. J. Barrow, X. Wei, J. S. Baldauf, A. M. Funston, P. Mulvaney, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1275.
- [32] S. L. Kleinman, B. Sharma, M. G. Blaber, A.-I. Henry, N. Valley, R. G. Freeman, M. J. Natan, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 301–308.
- [33] S. L. Kleinman, R. R. Frontiera, A.-I. Henry, J. A. Dieringer, R. P. V. Duyne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *15*, 21–36.
- [34] J. P. Litz, J. P. Camden, D. J. Masiello, J. Phys. Chem. Lett. 2011, 2, 1695–1700.
- [35] T. M. M. Gonçalves, **2011**, DOI 10.13140/2.1.3390.9760.
- [36] D. Brandl, Plasmon Hybridization in Generalized Metallic Nanostructures, Thesis, 2008.
- [37] R.-L. Chern, X.-X. Liu, C.-C. Chang, Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys. 2007, 76, 016609.
- [38] L. S. Slaughter, B. A. Willingham, W.-S. Chang, M. H. Chester, N. Ogden, S. Link, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3967–3972.
- [39] K. J. Savage, M. M. Hawkeye, R. Esteban, A. G. Borisov, J. Aizpurua, J. J. Baumberg, *Nature* **2012**, *491*, 574–577.
- [40] L. Tong, Z. Li, T. Zhu, H. Xu, Z. Liu, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 7119–7123.
- [41] S. Heeg, A. Oikonomou, R. Fernandez-Garcia, C. Lehmann, S. A. Maier, A. Vijayaraghavan, S. Reich, Nano Lett. 2014, 14, 1762–1768.
- [42] J. P. Litz, R. P. Brewster, A. B. Lee, D. J. Masiello, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 12249–12257.
- [43] D. J. Masiello, Int. J. Quantum Chem. 2014, 114, 1413–1420.
- [44] D. J. Masiello, G. C. Schatz, Phys. Rev. A 2008, 78, 042505.
- [45] N. Thakkar, C. Cherqui, D. J. Masiello, ACS Photonics 2015, 2, 157–164.
- [46] A. M. Schimpf, N. Thakkar, C. E. Gunthardt, D. J. Masiello, D. R. Gamelin, *ACS Nano* **2014**, *8*, 1065–1072.
- [47] V. L. Nader, Approche expérimentale et théorique de la diffusion Raman exaltée : résonance des plasmons de surface et effet de pointe, phdthesis, Université de Nantes, **2010**.
- [48] M. Kerker, D. S. Wang, H. Chew, Appl. Opt. 1980, 19, 3373–3388.
- [49] S. Efrima, H. Metiu, Chem. Phys. Lett. 1978, 60, 59-64.
- [50] S. Efrima, H. Metiu, J. Chem. Phys. 1979, 70, 1602–1613.
- [51] S. Efrima, H. Metiu, J. Chem. Phys. 1979, 70, 2297–2309.
- [52] L. K. Ausman, G. C. Schatz, J. Chem. Phys. 2009, 131, 084708.
- [53] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, F. R. Aussenegg, Appl. Phys. Lett. 2003, 82, 3095–3097.

Conclusion et perspectives

Notre travail s'inscrit dans le cadre de l'essor de plus en plus important des applications dans le domaine des nanotechnologies, ces dernières révolutionnant notre vision des matériaux. Les matériaux carbonés et les nanoparticules d'or notamment sont très en vue dans nombres de sujets de recherche, entre autres dans le domaine de la spectroscopie Raman, technique permettant de révéler « l'empreinte digitale » du matériau. Les métaux nobles y sont très utilisés afin de compenser la section efficace très faible de la diffusion inélastique Raman (SERS, TERS, SHINERS). Si ces applications se multiplient, certaines propriétés des nanomatériaux sont encore très méconnues. Les substrats SERS notamment modifient l'allure des spectres Raman (nouvelles raies, décalages de bandes, rapports d'intensité changeant...). Nous souhaitions lors de ma thèse expliquer ces changements, et comprendre l'interaction se produisant entre molécules uniques sondes (nanotubes de carbone le plus souvent) et de tels substrats/pointes/nanoparticules métalliques. Afin de provoquer ces interactions, nous avons couplé AFM et spectroscope Raman.

Les principales notions dont nous avons eu besoin dans ma thèse sont exposées lors du premier chapitre. La première partie est consacrée à la description classique, puis quantique, de la diffusion Raman, toutes deux formulées depuis plusieurs décennies. La description quantique a été particulièrement bien décrite dans la seconde moitié du vingtième siècle par les prix Nobel R. Feynman et C. Cohen-Tannoudji (années 1960-90). Un état de l'art des divers principes physiques à l'origine de l'exaltation du phénomène Raman, ainsi que de leur récent développement, a été dressé en seconde partie du chapitre. Nous commençons par décrire les effets de résonance, intrinsèques à certaines molécules et corps nanométriques, dont plusieurs représentations existent. Les différents groupes de travail s'y intéressant s'accordent actuellement sur une représentation au troisième ordre: un photon excite un électron depuis son état fondamental (paire électron-trou); cette paire interagit avec un phonon afin de créer un nouvel état intermédiaire ; le phonon est diffusé et la paire électron-trou se recombine provoquant la diffusion d'un nouveau photon de longueur d'onde différente (diffusion inélastique). Cette description au troisième ordre introduit notamment le concept capital de double résonance : une résonance « incidente » directe sur l'énergie de transition électronique, et une résonance sur la diffusion comprenant l'énergie de transition électronique et l'énergie du phonon. Les techniques d'exaltation plasmonique sont ensuite introduites. La plus ancienne d'entre elles, appelée SERS, permet une exaltation de plusieurs ordres de grandeurs (jusque 10 ordres) grâce à un substrat métallique et rugueux. Ces surfaces sont sujettes à l'apparition de points chauds, zones où le champ électromagnétique local est très confiné, et où le signal de diffusion Raman d'une molécule s'y trouvant est très fortement exalté. Le TERS utilise les plasmons de surface d'une pointe AFM métallisée, auxquels vient s'ajouter un effet de pointe non négligeable. Sa grande force est qu'elle fonctionne sur une zone très petite de l'ordre de la vingtaine de nanomètres, offrant des mesures de grande précision. Plus récemment (2010-2011), le SHINERS a fait son apparition. Cette technique se base sur les plasmons de surface de nanobilles d'or, exploitant le même effet d'exaltation du champ électromagnétique proche que le SERS et le TERS. Cependant ces billes sont recouvertes d'une très fine couche de silice ou d'alumine, écartant tout effet chimique dû à l'adsorption directe de molécules sur les surfaces métalliques. Peu de groupes essaient de compléter la description théorique des effets SERS. Masiello s'y attelait ces trois dernières années, en développant une théorie principalement semi-classique. Dans le cadre de la thèse de Victor LeNader notre équipe a quant à elle tenté une approche complètement quantique afin de dépeindre les diverses interactions de champ proche entre une nanoparticule métallique et une molécule. Leur description quantique des interactions de champ proche type SERS ou TERS est présentée en fin de chapitre.

Le second chapitre de ce manuscrit présente notre dispositif expérimental : les différents AFM et spectromètres à notre disposition, ainsi que le couplage effectué entre notre AFM NTMDT et notre spectromètre Renishaw. Nous exposons leurs avantages et inconvénients, les problèmes rencontrés, ainsi que les modifications et solutions que nous y avons apportées. La préparation de nos échantillons est évoquée et divers conseils sont donnés aux doctorants qui suivront sur le sujet et aux membres de l'équipe susceptibles d'utiliser notre couplage AFM/Raman. Le traitement BPSS, de résolution/séparation de sources spectrales, développé en collaboration avec Saïd Moussaoui, que nous appliquons dans le reste des chapitres à nos cartographies Raman est enfin rapidement expliqué.

La compréhension de la réponse d'un NTC individuel ou quasi-individuel est une étape primordiale du déroulement de mon travail, si nous souhaitons être capable de reconnaitre les variations dues au NTC lui-même et celles dues à l'action des métaux nobles, en interaction de champ proche. Ce chapitre 3 est donc dédié aux Nanotubes de carbone isolés. Nous y avons dans un premier temps décrit ses diverses propriétés, en particulier ses propriétés électroniques, indispensables à la compréhension de leur diffusion Raman et responsables de leur résonance. Après avoir montré quelques exemples de photo-sélectivité de nanotubes de carbone individuels, nous avons montré que la manipulation AFM combinée à une approche multi-longueur d'onde de la diffusion Raman permet de mettre en évidence des changements importants dans leur profil de résonance. Deux nanotubes de carbone ont été mis en avant : un système de deux NTC se séparant en deux NTC individuels suivant une forme de diapason; le second est un ensemble de deux nanotubes qui été contraints et déformés sous l'action d'une pointe AFM. Le diapason nous a permis d'observer l'évolution du profil de résonance de deux NTC individuels lorsqu'ils se rejoignent en fagot, ce qui n'a à notre connaissance jamais été présenté dans la littérature. Une idée quantitative des largeurs de résonance respectives a été trouvée. Un tube individuel a ainsi une largeur de résonance située entre 75-100 cm⁻¹, tandis qu'un fagot de deux tubes augmente cette largeur de résonance aux alentours de 150 cm⁻¹. Cette étude peut aider ceux travaillant sur les NTC à estimer l'individualité réelle de leurs ensembles de NTC, très peu de tubes véritablement individuels ayant été publiés. Nous sommes également désormais plus à même d'assurer la chiralité réelle d'un NTC, en combinant la valeur de son RBM et le comportement de sa résonance, ce qui nécessite de nombreux allers-retours entre les spectres Raman et le diagramme de Kataura. Nos expériences Raman-AFM nous ont également permis de voir étape par étape les effets de différentes déformations axiales et latérales sur les signaux Raman résonants de SWNTC. De nouveau l'approche multi-longueur d'onde nous a permis d'observer différents comportements de résonance en fonction de la nature du NTC (semi-conducteur ou métallique) et de l'importance d'une déformation lui étant appliquée, le tout sans qu'il n'y ait effondrement du NTC. Notre ensemble de 2 tubes montre un décalage important de la résonance dans le cas d'un tube métallique, et une levée de dégrenerescence uniquement de la bande G pour un tube semi-conducteur. Cette expérience a été completée de calculs DFT et MD, très cohérents avec les observations expérimentales. Ceux-ci montrent que ces effets peuvent être dus à des tensions axiales (compression/élongation) ou à une distorsion de la section du tube, les deux types de déformation étant probablement couplés durant les expériences. Ils nous permettent d'estimer la nature et l'importance de la déformation appliquée, de s'assurer de la nature d'un NTC et de l'évolution de sa structure lors de telles contraintes. Ces dernières étant très susceptibles de changer localement les propriétés du NTC, en particulier ses propriétés électroniques, ces informations peuvent être cruciales pour le développement d'applications.

Notre connaissance actuelle de la diffusion Raman des NTC individuels, venant enrichir notre expertise, nous permet de mieux interpréter les spectres issus de l'interaction en champ proche de NTC avec des objets plasmoniques, objet du chapitre 4. Plutôt que de choisir des substrats SERS et des pointes TERS « classiques », nous avons choisi la nanostructuration de petits agrégats à base de nanoparticules d'or par AFM, en partant du concept d'hybridation de modes plasmoniques. La résonance plasmonique de chaque structure sera différente, en fonction de leur taille, de leur forme et symétrie, mais également en fonction de la polarisation du champ incident. Il est alors possible d'accorder les résonances plasmoniques aux besoins expérimentaux. Les calculs analytiques de Mie se limitant à l'étude d'un seul nano-objet, nous avons décidé d'étudier nos structures plasmoniques grâce à des calculs numériques par éléments finis. Après avoir démontré la capacité de ces derniers à modéliser ce genre de phénomènes en les confrontant aux solutions analytiques exactes, nous avons lors de ce chapitre décrit différentes structures composées de nanoparticules métalliques (champ lointain et champ proche). Nous avons pu déterminer un type d'assemblage possédant des propriétés (exaltation, résonance plasmonique...) équivalentes aux pointes TERS et compensant l'imprécision des déplacements de la pointe AFM à l'échelle du nanomètre, via la création de « ponts d'exaltation ». Cette notion d'hybridation des modes plasmoniques a été appliquée aux nanotubes de carbone grâce à notre couplage AFM/spectroscopie Raman. Lors des études d'exaltations plasmoniques de signaux Raman de NTC, l'exaltation n'est pas le seul phénomène contribuant à la détection de molécules uniques. Nos modélisations ont été confrontées à ces résultats expérimentaux. Les deux nano-objets interagissent également en champ proche via leur résonances respectives. La détection de nano-objets, silencieux en Raman classique, est rendue possible. Ils suggèrent également que l'intensité observée en diffusion est sensible à la «re-radiation » de la molécule vers la structure plasmonique. L'exaltation du signal de diffusion de la molécule est le résultat d'un processus constitué principalement de deux étapes et d'échanges de photons virtuels, tels que notre équipe l'a quantiquement exprimé lors de la thèse de Le Nader et le post doc de ce dernier (chapitre 1). La diffusion est également très dépendante de l'orientation et de la position de la molécule au voisinage de la structure. Celle-ci suit en effet les lignes de champ créées par les plasmons de l'or, exaltant ainsi préférentiellements certaines vibrations. L'axe idéal dans lequel devrait se trouver le détecteur est également modifié, tout ceci modifiant l'allure des spectres Raman obtenues en SERS.

Bien qu'outils très puissants en spectrométrie Raman, nous pensons néanmoins que ces structures plasmoniques (nano-structurées, SERS, TERS, ou SHINERS) sont susceptibles de dissimuler d'importantes informations, comme les glissements de résonances de NTC soumis à des contraintes faisant varier leurs propriétés structurelles et électroniques. Cette étude par éléments finis demande à être développée sur l'ensemble du domaine visible, pour différentes polarisations du champ incident, et différentes structures métalliques présentant des profils de résonances plasmoniques plus complexes. Des modèles, intégrant un dipôle présentant clairement une résonance sur une gamme resserée en longueur d'ondes, sont en cours. Ils nous permettront de mieux observer l'interdépendance des diverses résonances sur la diffusion en champ lointain de ce dipôle. Nous avons aussi commencé des modélisations dans lesquelles les géométries métalliques sont complétées d'un tube simulant un nanotube de

carbone (celui-ci étant caractérisé par des fonctions diélectriques mesurées sur des NTC dans le cadre de l'ANR SPRINT, ou approximées par celles du graphène). Il serait bien de pouvoir un jour donner des propriétés semi-conductrices et métalliques au NTC modélisé, et d'observer les changements que cela produirait sur sa diffusion en champ lointain lorsqu'il est en interaction avec la structure plasmonique. Nos expériences AFM/Raman nanoparticules d'or/NTC méritent également d'être approfondies en les répétant sur nos nouveaux spectromètres, plus sensibles, et pour des structures plus complexes.

Bien que nous nous soyons principalement intéressés lors de ma thèse à la résonance de la bande G des NTC, la résonance de la bande G ' est susceptible de fournir des informations intéressantes. Si nous disposons de nombreux exemples expérimentaux de son évolution en longueurs d'onde, sa résonance est de second ordre (deux phonons au cours de la diffusion Raman Processus). Le comportement de sa résonance diffère donc de celui de la bande G. Nous prévoyons d'apporter quelques corrections à notre programme calculant les profils de résonance des NTC afin d'intégrer une contribution de la bande G' plus conforme à la réalité (intégration de la double résonance ?).

Enfin, la nano-structuration et les effets de résonance fournissent de bons sujets d'études pour le traitement des spectres Raman. Des échanges réguliers sont ainsi fait avec nos collègues de l'IRCCyN, afin notamment d'améliorer la résolution spatiale des cartographies Raman.

Annexes

IV. Annexe du chapitre 2

Description du couplage AFM/Raman : Procédure d'ajustement de la détection du signal avec la caméra CCD

Afin d'enregistrer le signal issu de l'échantillon, une procédure de réglage spécifique à la caméra CCD du Renishaw sur les canaux d'excitation et de détection est nécessaire (p.66 du manuel d'utilisation NTMDT). Nous devons dans un premier temps ouvrir le logiciel du spectromètre afin de transférer le laser d'excitation vers l'AFM (du microscope Raman vers le miroir M1 sur la figure 9) grâce à l'icône ressemblant à un trépied rose. La majorité des opérations nécessaires s'effectuent via l'onglet *Spectra* du logiciel NTMDT. La caméra du Renishaw y est définie comme détecteur par défaut. La case *Full Spectrum Recording* sera de préférence cochée. Le bouton «*Measurement Setting* » renvoie directement vers la fenêtre «*Spectral acquisition setup* » du logiciel Wire de Renishaw, afin de définir les paramètres d'analyse Raman, soit le réseau, la puissance du laser, le temps d'acquisition etc...

L'étape suivante est l'ouverture du *Shutter* du spectromètre afin de laisser passer le faisceau laser d'excitation. Cependant celui-ci est mal coordonné entre les 2 logiciels. Il est en effet possible de le contrôler soit pas le logiciel Renishaw, soit par l'onglet *Spectra* du logiciel NTMDT. La dernière option est à éviter : il est possible d'ouvrir le *Shutter* alors que la fermeture est impossible malgré la sélection du mode off (peu importe le choix fait l'AFM l'ouvrira toujours). Nous préférons alors le contrôle du Shutter du spectromètre exclusivement via le logiciel du Renishaw.

L'onglet Spectra nous donne ensuite la possibilité de voir les zones spectrales que l'on souhaite voir affichées à côté de la topographie de l'échantillon lors de l'expérience. Un essai de Single Scan (ou Live Mode si l'on souhaite avoir le spectre régulièrement) affiche dans cette même fenêtre le spectre de la partie de l'échantillon éclairée par le laser. Nous sélectionnons ensuite les gammes spectrales d'intérêt avec la souris tout en appuyant sur la touche CTRL.

Avant de lancer toute mesure, en particulier lors de couplage, il est préférable de ne pas afficher les caméras des deux appareils à l'écran afin de ne pas provoquer de bug des logiciels (pouvant amener à une perte irrémédiable des données). La caméra doit être obligatoirement fermée au moment de l'approche de la pointe, sinon celle-ci est bloquée par le programme.





Thèse de Doctorat

Angélina D'ORLANDO

Nano-structuration de nanoparticules métalliques pour exaltation de champs électromagnétiques locaux en spectroscopie Raman : Interactions entre champs électromagnétiques localisés sub-longueur d'onde et molécules/particules nano-structurées en champ proche optique

Nanostructuration of metal nanoparticles for exaltation of local electromagnetic fields under Raman spectroscopy: interactions between localized sub-wavelength electromagnetic fields and molecules/ nano-structured particles in optical near-field.

Résumé

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre des applications de l'exaltation de la diffusion Raman, soit par Raman résonant soit par exaltation des champs locaux à l'aide de structures plasmoniques de métaux nobles. Nous provoquons pour cela des interactions de champ proche entre nano-objets grâce à un couplage AFM /spectroscopie Raman (AFM : Atomic Force Microscopy). Dans un premier temps, notre connaissance sur les nanotubes de carbone (NTC) individuels est approfondie. Nous étudions notamment l'évolution de leur profil de résonance en fonction des interactions inter-nanotubes ou encore en fonction de contraintes et déformations imposées à ces NTC par nanomanipulation AFM, modifiant leurs propriétés structurelles et électroniques, et par conséquence les effets de résonance Raman. Ces résultats expérimentaux sont complétés de calculs DFT (Density Functional Theory) et MD (Molecular Dynamics). Ces ensembles de NTC sont ensuite mis en interaction de champ proche avec des assemblages métalliques, créés par nanomanipulation AFM, et dont les résonances plasmoniques sont accordées en fonction des besoins expérimentaux grâce à l'hybridation de leurs modes plasmoniques. Ces expériences AFM/Raman sont complétées de modélisations numériques par la méthode des éléments finis. Nous montrons notamment que le TERS trouve son équivalent en nano-structuration. Enfin nous validons l'importance de la re-radiation moléculaire vers les assemblages plasmoniques dans la formulation du facteur d'exaltation de la diffusion Raman, et confrontant ces calculs à l'approche quantique des interactions de champ proche développée lors de la thèse de Victor Le Nader.

Mots clés

Couplage AFM/spectroscopie Raman, Nanotubes de Carbone, Nanoparticules d'or nano-structurées, Nanomanipulation AFM, Résonance Raman, Accordabilité des résonances plasmoniques, Interactions de champ proche, Modélisations par éléments finis

Abstract

The work of this thesis is part of the applications of Raman scattering exaltation either by resonant Raman, either by exaltation of local fields using plasmonic structures of noble metals. We cause near-field interactions between nano-objects with a coupling of AFM / Raman spectroscopy (AFM: Atomic Force Microscopy). First, our knowledge of individual carbon nanotubes (CNTs) is deepened. We study the evolution of their resonance profile based on the inter-nanotube interactions or depending on stress and strain imposed on the CNT by AFM nanomanipulation, amending their structural and electronic properties, and therefore their the resonance Raman effects. These experimental results are supplemented by DFT calculations (DensityFunctionalTheory) and MD (Molecular Dynamics). These sets of CNTs are then approached by AFM nanomanipulation in the vicinity of metal assemblies by, whose plasmonic resonances are tuned based on hybridization of their plasmonic modes. These AFM / Raman experiments are complemented by numerical modeling using the finite element method. We show in particular that the TERS finds its equivalent in nanostructuring. Finally we validate the importance of molecular re-radiation for the Raman scattering enhancement factor, and confronting these calculations to quantum approach of these near field interactions developed during the thesis of Victor Le Nader.

Key Words

Combined AFM/ Raman spectroscopy setup, Carbon nanotubes, Nano-structured gold nanoparticles, AFM nanomanipulation, Resonant Raman, Tuned plasmonic resonances, Near-field interactions, Modeling by Finite Element Method.