



Optique des nanosystèmes métalliques uniques

Fabrice Vallée

FemtoNanoOptics group

LASIM, CNRS - Université Lyon 1, France

Nanoparticules métalliques: du IV^{ème}... au XXI^{ème} siècle

Nanoparticules métallique dans une matrice vitreuse: applications ornementales



Vase (Europe centrale, XVII^{ème})

La coupe de Lycurgus: Nanotechnologie Romaine (IV^{ème} siècle).

Vert en lumière diffusée ... Rouge en transmission



XXI^{ème}

Cu

Réponse optique d'une nanoparticule métallique

- Nano-sphère ($\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) dans une matrice (ϵ_m):
théorie Mie (sphères) ; pour $R \ll \lambda$:

$$\sigma_{abs} = \frac{18\pi V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2(\lambda)}$$

↑
résonance pour $\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m \approx 0$

→ Résonance Plasmon de Surface

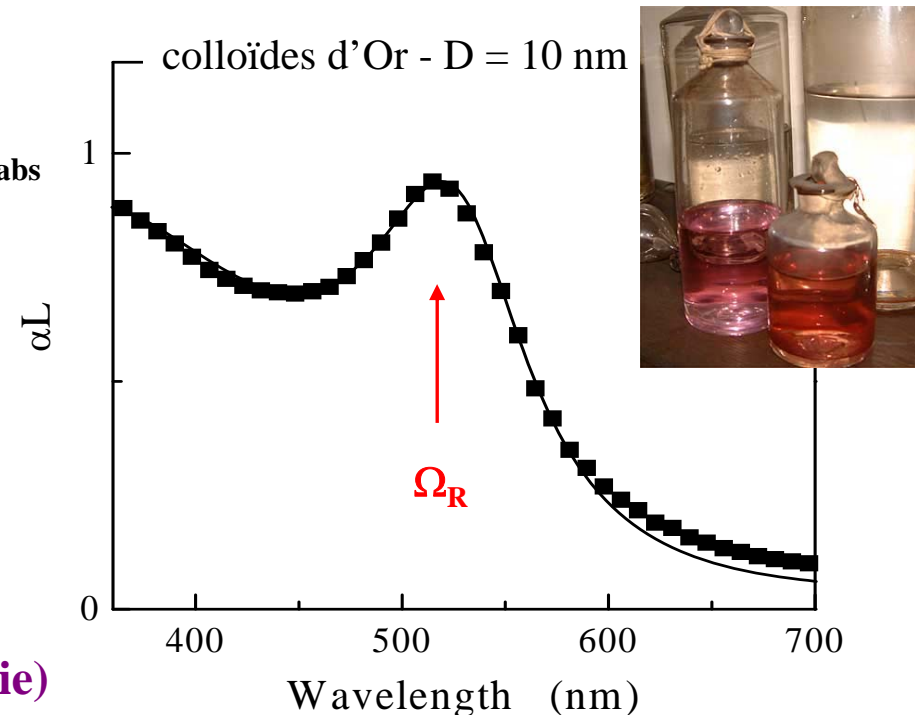
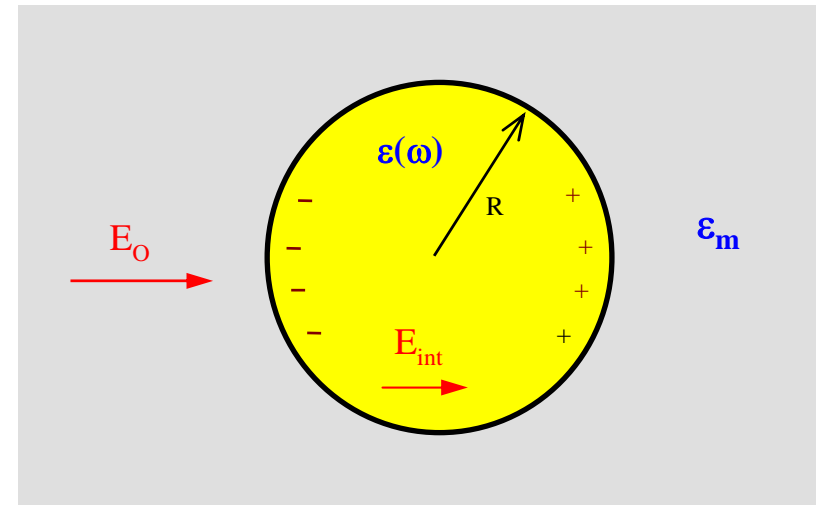
Ensemble de particules identiques : $\alpha = N_{part} \sigma_{abs}$

→ Résonance dépend de:

- environnement
- forme + polarisation de la lumière
(ellipsoïdes, bâtonnets, ...)

→ manipulation de la lumière à l'échelle sub- λ

- plasmonique
- détecteurs optiques (médecine, biologie)



Mesures d'ensemble: 10^4 à 10^6 particules

⇒ distribution en taille, formes et environnement

*→ Détection et spectroscopie optiques d'une
nanoparticule métallique*

Etude optique d'une nanoparticule métallique

- Nano-objet luminescent (quantum dot) → Détection de la luminescence
- Objet non-luminescent (métal) → Diffusion ou absorption de la lumière

◆ Champ proche: perturbation de l'environnement local

T. Klar et al. Phys. Rev. Lett. 80, 4249 (1998)

◆ Champ lointain: faisceau focalisé 300 - 500 nm → système dilué (< 1 particule / μm^2)

- Diffusion ($\propto V^2$; taille ≥ 20 nm): → microscopie en champ sombre

C. Sönnichsen et al., Appl. Phys. Lett. 77, 2949 (2000)

K. Lindfords et al. Phys. Rev. Lett. 93, 37401 (2004)

- Absorption ($\propto V$; petites particules):

→ technique photothermale

D. Boyer et al., Science 297, 1160 (2002)

→ technique de modulation spatiale (quantitative)

A. Arbouet et al., Phys. Rev. Lett. 93, 127401 (2004)

Détection optique d'une nanoparticule unique

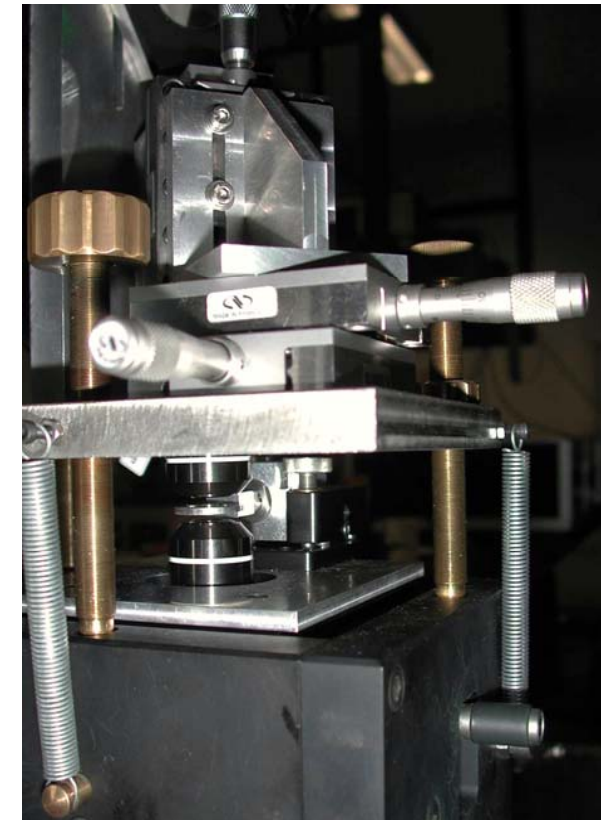
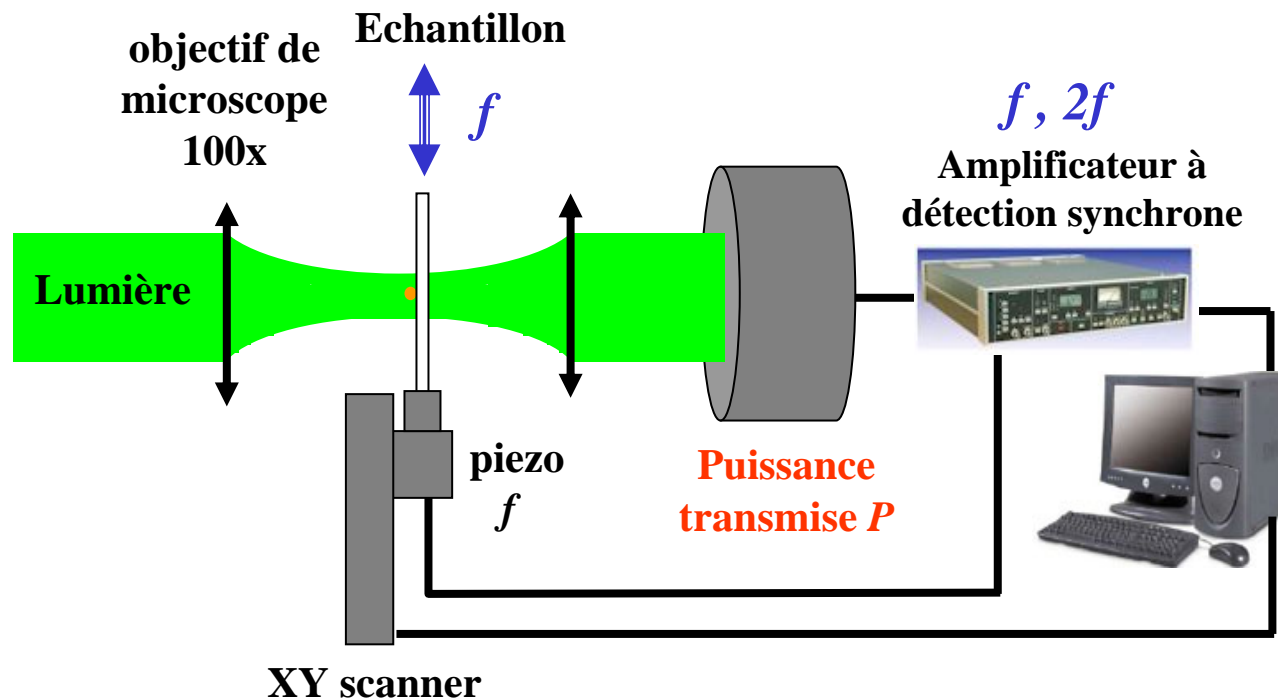
(A. Arbouet et al., Phys. Rev. Lett. 2004)

Absorption d'une nanoparticule:

- Faisceau focalisé: 300 - 500 nm
- Nano-sphère d'or $D = 20 \text{ nm} - 5 \text{ nm}$: absorption de $10^{-3} - 10^{-5}$ de la lumière incidente

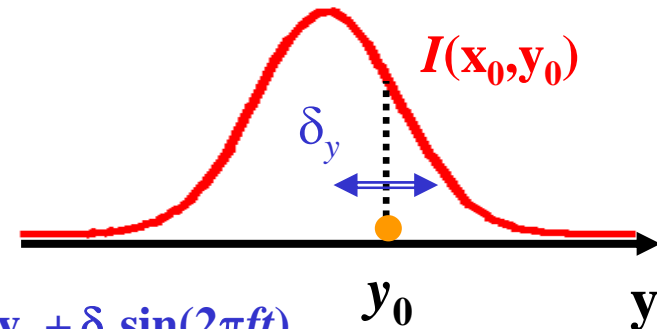
Technique de Modulation Spatiale:

Modulation de la position de la nanoparticule à $f \Leftrightarrow$ Modulation l'énergie lumineuse transmise à f (ou $2f$)



Example: nanoparticules d'Or - $\langle D \rangle = 10 \text{ nm}$

- **Puissance transmise :** $P_t = P_i - \sigma_{ext} I(x_0, y_0)$
(I : profil d'intensité au point focal)

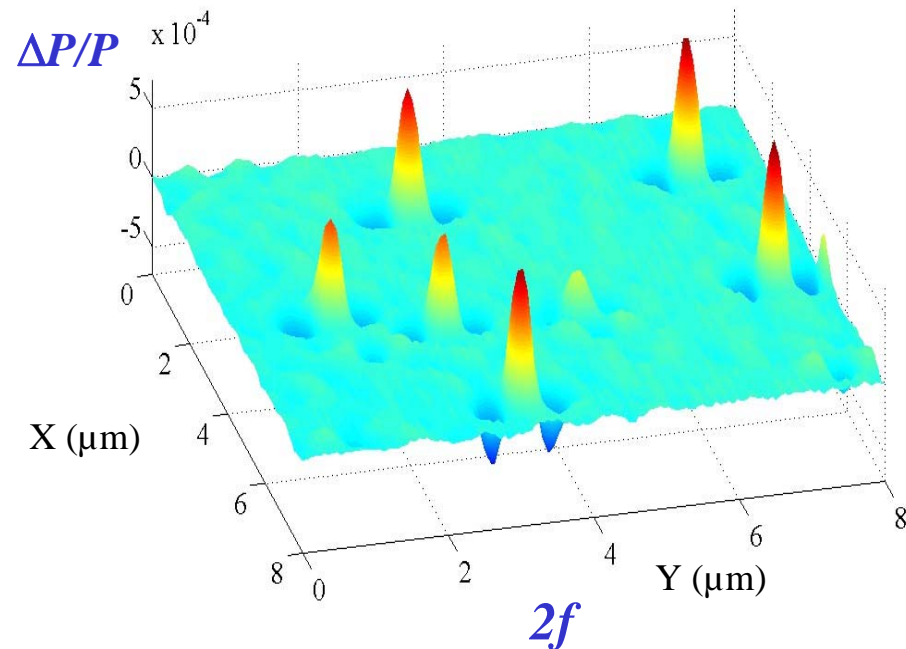
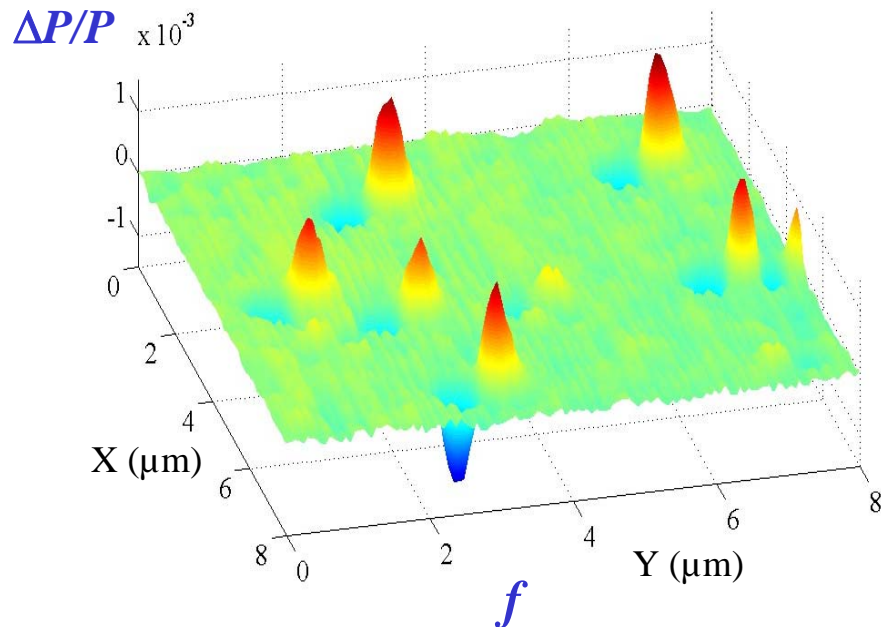


- **Modulation de la position de la particule à f :** $y_0 \rightarrow y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)$

$$P_t \approx P_i - \sigma_{ext} I(x_0, y_0) - \sigma_{ext} \left. \frac{\partial I}{\partial y} \right|_{y_0} \delta_y \sin(2\pi ft) - \frac{\sigma_{ext}}{2} \left. \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \right|_{y_0} \delta_y^2 \sin^2(2\pi ft)$$

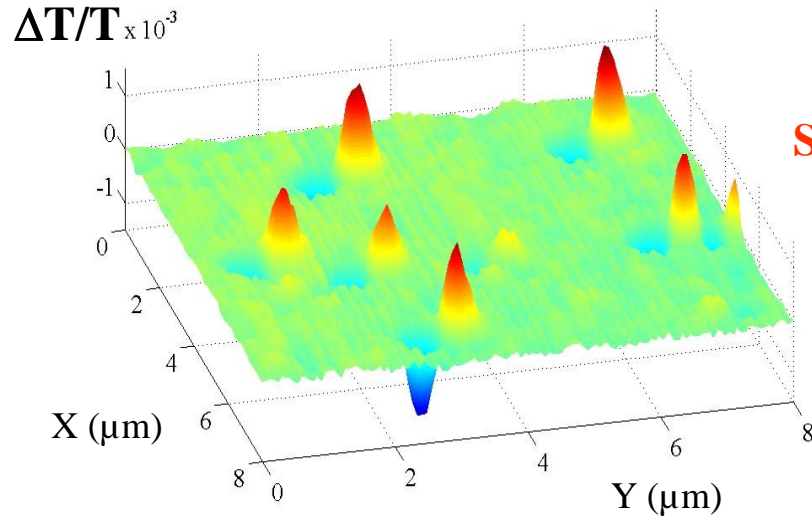
- **Image de l'échantillon: X/Y scan - $\lambda = 532 \text{ nm}$**

Echantillon dilué ($< 1 \text{ particule}/\mu\text{m}^2$): nanoparticules d'or de 10 nm dispersées sur un substrat

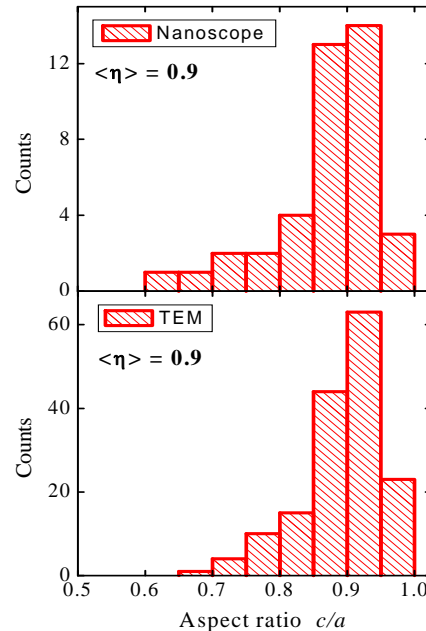
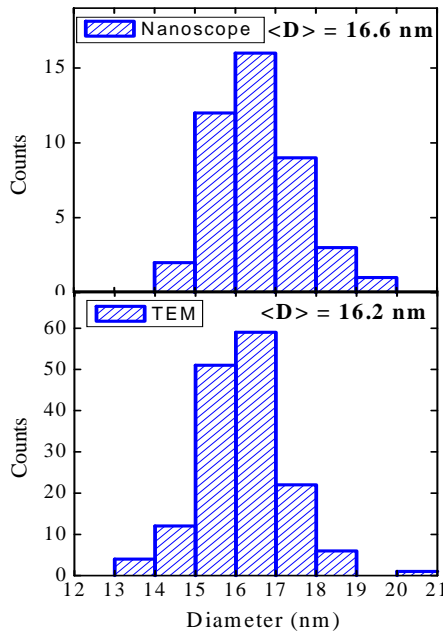
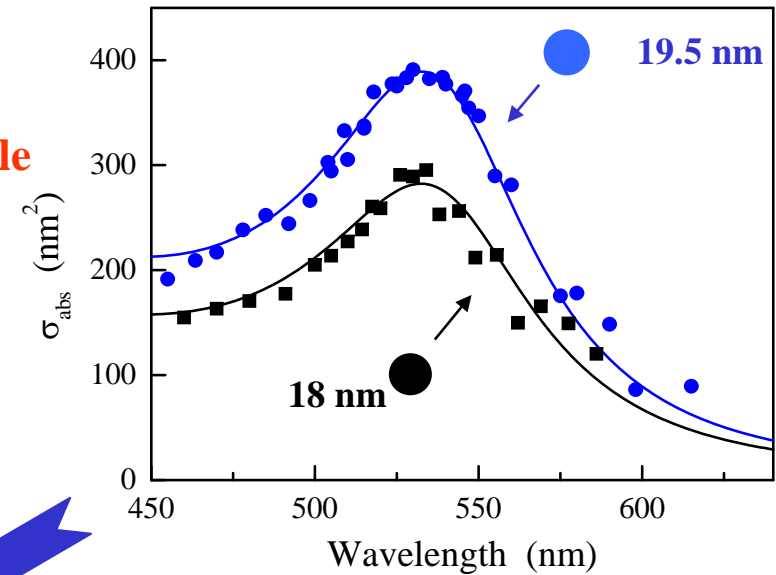


Nanoparticules uniques: caractérisation optique

$\lambda = 532 \text{ nm}$; modulation suivant Y à $f = 1 \text{ kHz}$



Source accordable
Spectroscopie



Mesure absolue de la
section efficace d'absorption
+ dépendance en polarisation de la lumière

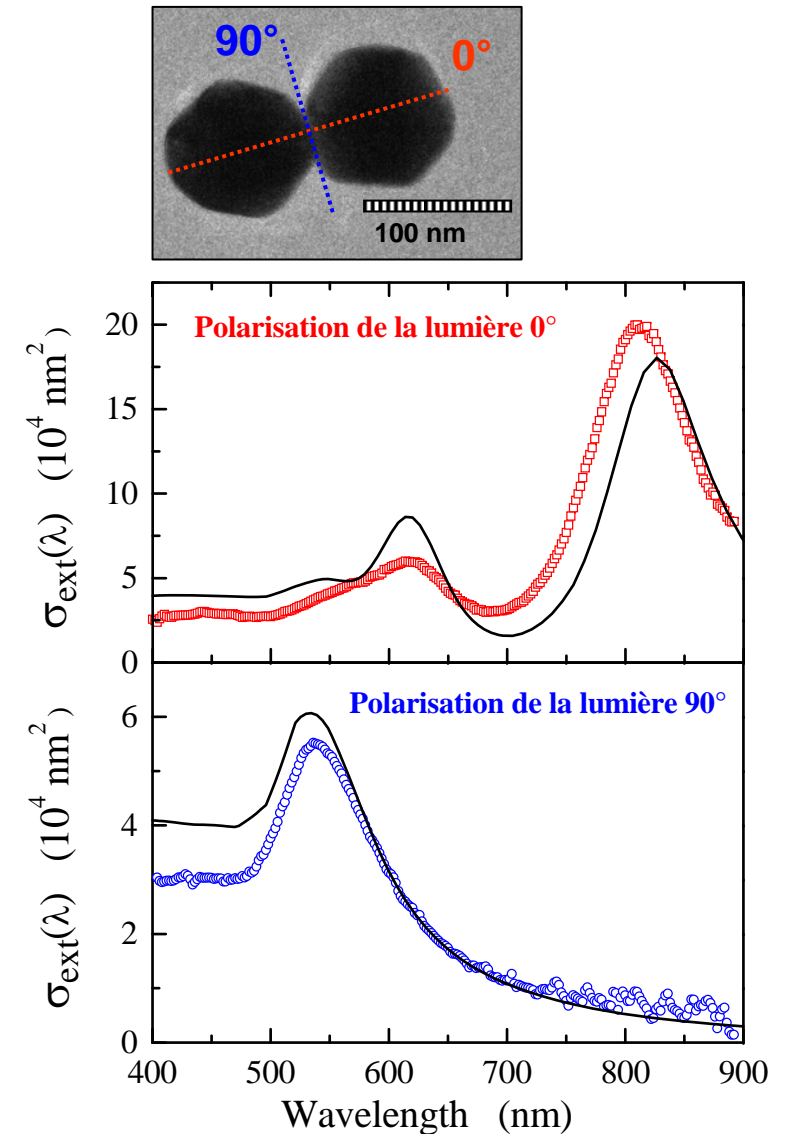
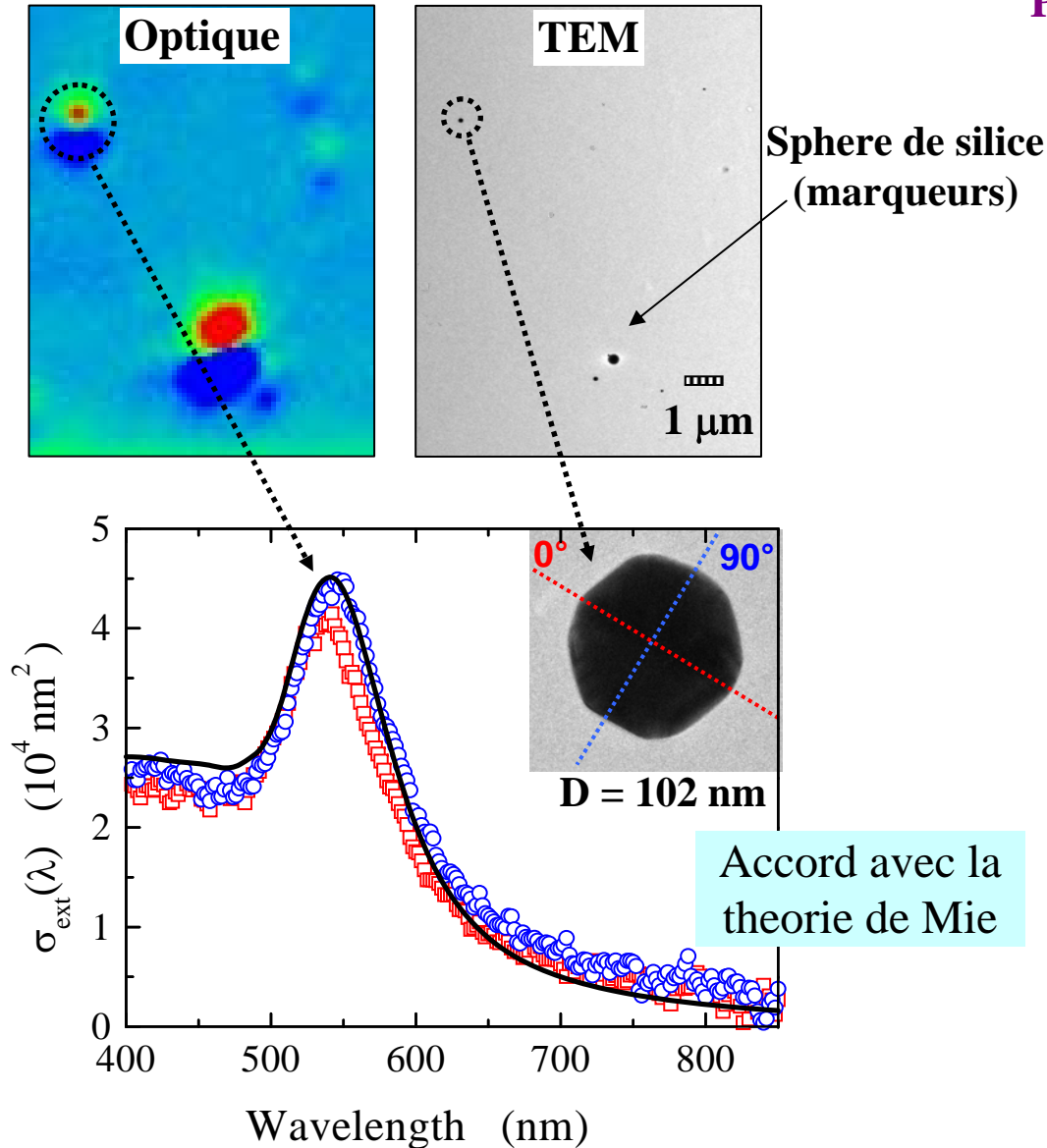
Identification optique d'un nano-objet:
taille, forme et orientation

O.L.Muskens et al., Appl. Phys. Lett. 88, 063109 (2006)

Spectroscopie et microscopie électronique en transmission (TEM) d'une nanoparticule: particule d'or sur Si_3N_4

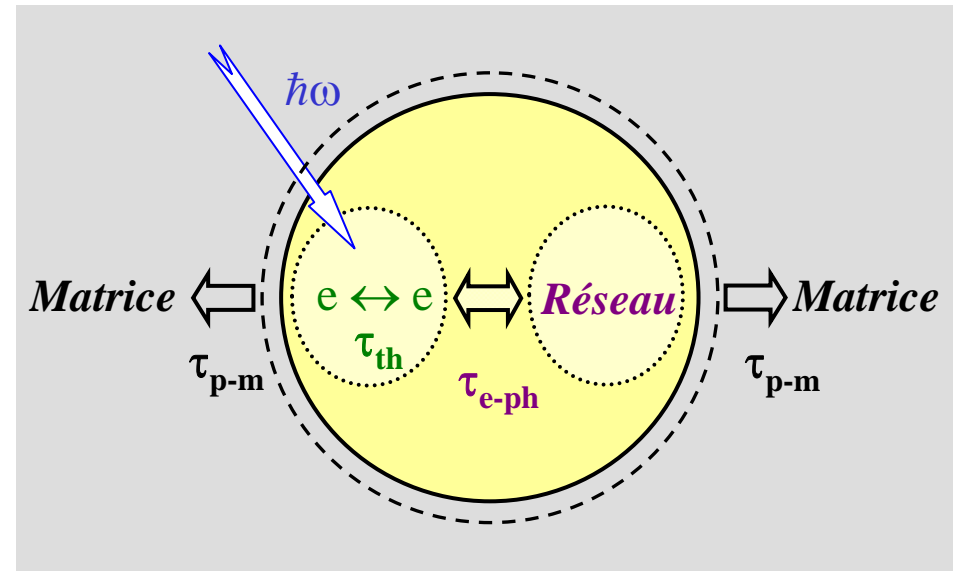
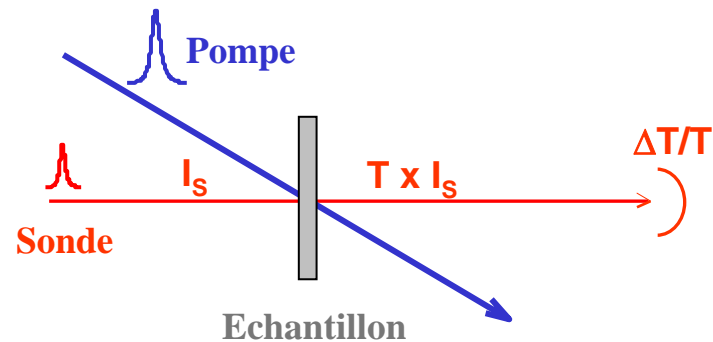
P. Billaud et al., *J. Phys. Chem. C* 112, 978 (2008)

Paire de nano-sphères d'or en interaction:



**Spectroscopie nonlinéaire résolue en temps d'une
nanoparticule métallique**

Etudes pompe-sonde résolues en temps: nanoparticules métalliques (Phys. Chem B 105, 2264 (2001))



Excitation des électrons ($\hbar\omega$) + sonde femtoseconde (réponse optique nonlinéaire)

→ *Cinétique des électrons hors équilibre*

Accès aux processus d'interactions électroniques

- Thermalisation interne ($\rightarrow T_e$) → électrons-électrons (500 fs)
- Thermalization externe ($T_e \rightarrow T_L$) → électrons-réseau (1 ps)

→ *Modes de vibration confinés*

→ *Echanges d'énergie nanoparticule - environnement (nano-thermique)*

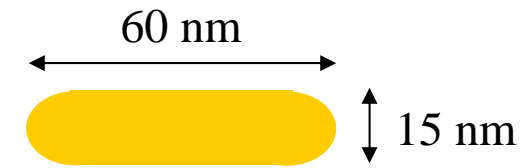
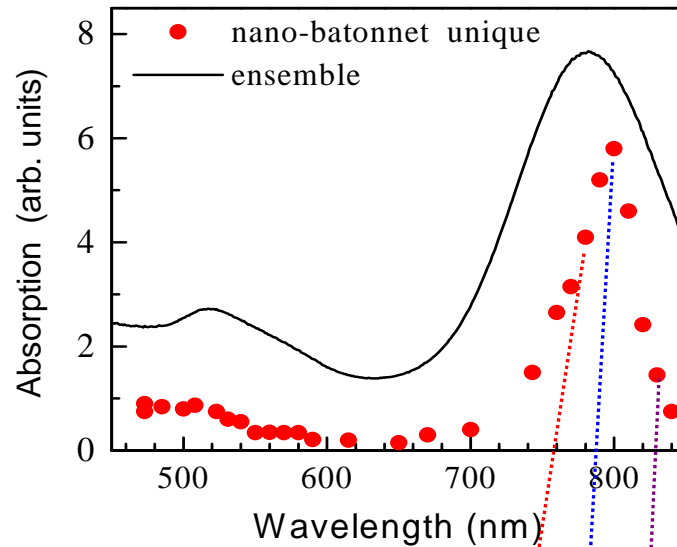
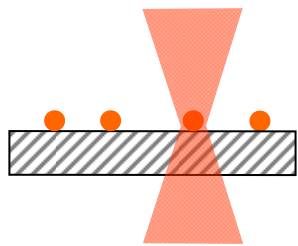
→ **Réponse optique nonlinéaire**

→ **Nanoparticule unique**

Spectroscopie femtoseconde d'un nano-bâtonnet d'or

i) Détection et caractérisation optique

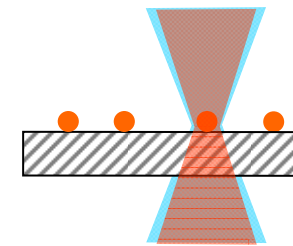
spectroscopie linéaire d'absorption



Forme, taille, orientation

ii) Réponse nonlinéaire femtoseconde

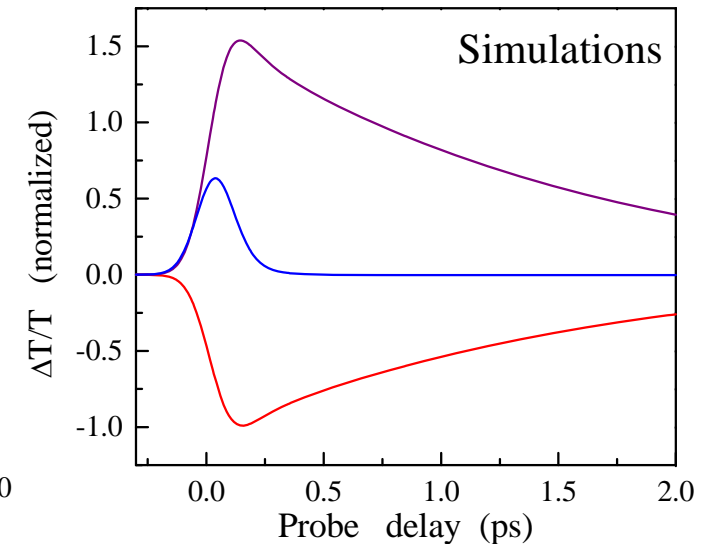
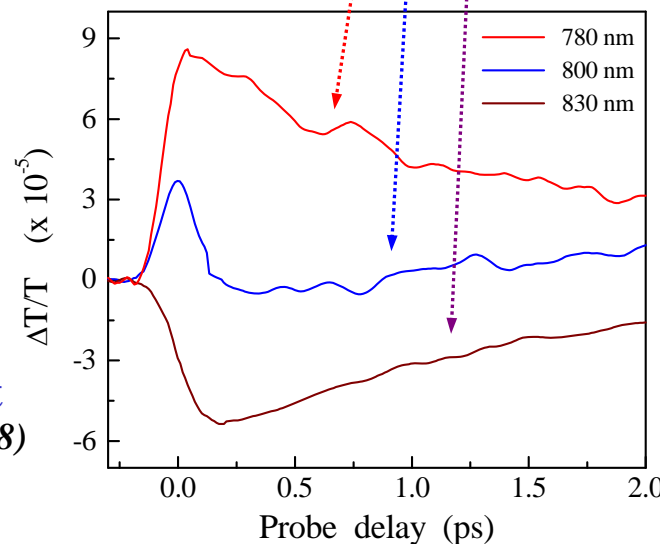
pompe & sonde



**Nonlinéarité optique
d'un nano-bâtonnet:
Interprétation quantitative
(pas de moyenne sur forme
ou orientation)**

Extensions:

- acoustique d'un nano-objet
J. Phys. Chem. C 112, 11231 (2008)
- couplage electron-phonon
Nano Letters 6, 552 (2006)



Conclusion

- **Détection et caractérisation optiques d'une nanoparticule unique**
 - **technique de modulation spatiale: mesure directe de l'absorption**
 - **section efficace d'absorption → 5 nm (or) - 3nm (argent)**
 - **technique en champ lointain ⇒ système dilué (< 1 particule / μm^2)**
 - **spectroscopie et identification optique d'un nano-objet absorbant**
- **Spectroscopie femtoseconde résolue en temps**
 - **optique nonlinéaire avec un nano-objet: plasmonique**
 - **couplage électrons-réseau dans un nano-objet métallique**
O.L.Muskens et al., Nano Letters 6, 552 (2006)
 - **vibrations d'un objet: propriétés acoustiques à l'échelle nanométrique**
J. Burgin et al., J. Phys. Chem. C 112, 11231 (2008)
 - **combinaison avec la microscopie électronique**
 - **extension à des nanoparticules hybrides: semiconducteur-métal**

Acknowledgements

***Université Lyon 1
FemtoNanoOptics Group***

**V. Juvé (Ph.D)
H. Baida (Ph.D)
D. Christofilos
P. Maioli
A. Crut
N. Del Fatti**

CNRS

***Université Lyon 1
ACI Nanosciences et
Nanotechnologies
NanoSCI-ERA***

Université Lyon 1 - France

**J.R. Huntzinger
P. Billaud
E. Cottancin
M. Pellarin
J. Lermé
M. Broyer
G. Bachelier
A. Brioude**

Universidad Vigo - Spain

L. Liz-Marzan

Université Paris VI - France

M.P. Pileni

Georgia Institute of Technology - USA

M. El-Sayed