

THESIS / THÈSE

DOCTEUR EN SCIENCES

Réponses électromagnétiques de systèmes plasmoniques couplés

Guillaume, Stéphane-Olivier

Award date:
2014

Awarding institution:
Université de Namur

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Université de Namur

Faculté des Sciences

Réponses électromagnétiques de systèmes plasmoniques couplés

Thèse présentée par :

Stéphane-Olivier GUILLAUME

En vue de l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Sous la direction de :

Prof. Luc HENRARD

Membres du jury :

Prof. Philippe LAMBIN

Prof. Olivier MARTIN

Dr. Yves CAUDANO

Dr. Mathieu KOCIAK

Dr. Gian-Marco RIGNANESE

Namur, Décembre 2014

Réponses électromagnétiques de systèmes plasmoniques couplés

Stéphane-Olivier Guillaume

2014

« The Answer » (Bad Religion)

Long ago in a dusty village
Full of hunger, pain and strife
A man came forth with a vision of truth
And the way to a better life
He was convinced he had the answer
And he compelled people to follow along
But the hunger never vanished
And the man was banished
And the village dried up and died

At a time when wise men peered
Through glass tubes toward the sky
The heavens changed in predictable ways
And one man was able to find
That he had thought he found the answer
And he was quick to write his revelation
But as they were scrutinized
In his colleagues eyes
He soon became a mockery

Don't tell me about the answer
'cause then another one will come along soon
I don't believe you have the answer
I've got ideas too
But if you've got enough naivete
And you've got conviction
Then the answer is perfect for you

An urban sprawl sits choking on its discharge
Overwhelmed by industry
Searching for a modern day savior from another place
Inclined toward charity

Everyone's begging for an answer
Without regard to validity
The searching never ends
It goes on and on for eternity

« Where We Start » (David Gilmour)

Where we start is where we end
We step out sweetly, nothing planned
Along by the river we feed bread to the swans
And then over the footbridge to the woods beyond

We walk ourselves weary, you and I
There's just this moment

I light a campfire away from the path
We lie in the bluebells, a woodpecker laugh

Time passes slowly our hearts entwined
All of the dark times left behind

The day is done
The sun sinks low
We fold up the blanket, it's time to go

We walk ourselves weary, arm in arm
Back through the twilight
Home again

We waltz in the moonlight and the embers glow
So much behind us
Still far to go

Remerciements

Quatre ans, c'est long... Mais c'est fou ce que ça passe vite lorsque l'on est bien entouré !

J'aimerais tout d'abord exprimer ma gratitude envers le Prof. Luc Henrard de m'avoir donné l'opportunité de faire une thèse sous sa direction au sein du Laboratoire de Physique du Solide. De par sa disponibilité et ses conseils avisés, il a fait en sorte que cette thèse soit une expérience enrichissante tant sur le plan professionnel que personnel. Je tiens également à remercier les membres de jury d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit et pour les échanges constructifs que nous avons eu lors de la défense privée.

Une thèse, ce n'est pas que la recherche menée dans son coin. C'est aussi une vie quotidienne dans un laboratoire que l'on pourrait presque considérer comme un second foyer. Je remercie tous les membres du LPS pour tous les bons moments passés ensemble, que ce soit en pause café, aux repas de Noël, pendant les sorties extra-académiques ou encore lorsque nous discutons science (car, oui, cela est arrivé !).

J'aimerais également faire un dernier « Big Up ! » à mes collègues et amis de la 131D School of Physics, Sébastien Mouchet et Michaël Lobet, qui auront été des compagnons de thèse exceptionnels. Avec vous, j'ai adoré tenir la permanence sociale de soutien aux doctorants en détresse, regarder par la fenêtre ;-), jouer à FIFA, discuter physique ou politique et refaire le monde. J'espère que vous serez satisfait des progrès que j'ai fait dans le domaine de la chanson française. Cependant, ~~si un jour je deviens~~ lorsque je serai une rockstar, je ne compte pas jouer dans ce registre. Désolé. Il me reste à vous souhaiter bon courage pour votre fin de thèse.

A mes débuts, je me souviens de cette sensation passablement désagréable à la perspective peu réjouissante de devoir travailler avec Nicolas Geuquet, cet assistant pratiquement détesté de tous les étudiants et dont l'humour avait la réputation d'être aussi noir que trash. C'est pourtant une chose surprenante, qui continue de m'étonner chaque fois que j'y pense, que nous soyons devenu amis par delà la thèse et la physique. C'est avec un réel plaisir que je me souviens de mon dépuçelage de conférence chez notre ami Thomas Wriedt à Brême. Un moment BTS qui restera dans les « Annalen der Physik » et qui fut le premier d'une longue série... Merci à toi, Nico, et à toute la Team !

En parlant d'équipe, je garderai un très bon souvenir de ces saisons épiques de futsal, passées notamment aux côtés de Mirko Cormann, chez les Bosons et de notre consécration auto-proclamée comme champions de l'année 2012-2013.

La thèse, c'est aussi l'occasion faire des rencontres. Parmi celles-ci, je suis heureux d'avoir fait la connaissance d'Anastasia Tyurnina, celle qui fut, pendant un temps, la poupée russe du labo. Tu

as ensoleillé l'année que tu as passé chez nous et je t'en suis reconnaissant. C'est aussi grâce à toi que Nico et moi avons eu l'occasion d'aller nous perdre dans le fin fond de la Sibérie et dans un canyon perdu à la frontière entre la Bosnie et le Monténégro. De merveilleux moments.

Durant ces quatre années, j'ai eu la chance de visiter ce pays magnifique qu'est l'Islande aux côtés de Lucie Gaouyat. Ce voyage restera probablement un des plus beaux que j'ai fait et j'en garderai un souvenir inoubliable. Cela dit, la Californie, la Sicile, la Russie, la Suède et la Suisse, ce n'est pas mal non plus... Un autre voyage mémorable est celui que j'ai fait dans le cadre du Concours des Bourses de Voyage de la Communauté Française de Belgique. Grâce à ce concours, j'ai eu la chance de séjourner deux mois à Madrid dans le groupe du Prof. García de Abajo. Si cette rencontre a été enrichissante d'un point de vue professionnel, j'ai surtout en mémoire les moments passés auprès de Ana Asenjo, que je remercie pour son amitié et son soutien, Iván Silveiro et Alejandro Manjavacas, avec lesquels j'aurai passé un carnaval hors du commun à Cabezas del Pozo. Enfin, j'ai un souvenir impérissable de cette école d'été passée à Erice aux côtés de Michaël Lobet, Sébastien Mouchet, Aline Herman, Lucie Gaouyat, Nadia Peerboom et Xavier Toledo-Fuentes.

S'il est une personne qui, même de loin, aura su être d'une écoute attentive et d'un soutien moral indéniable tout au long de cette thèse, c'est bien Pierre-Henry Lambert. Pour cela, je voudrais t'exprimer ma reconnaissance et te remercier des bons moments passés à discuter ou à jouer billard.

Dans un autre registre, j'ai aimé le temps passé à encadrer les travaux dirigés du cours « Symétries en physique et notions de cristallographie » donné en Bac 2 Physique et j'ose espérer que les étudiants en garderont un aussi bon souvenir que moi.

Je tiens à remercier chaleureusement ma famille et en particulier ma maman, qui a toujours cru en moi et sans laquelle je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui.

Enfin, mes dernières pensées vont à ma Flo qui, avec son sourire et sa spontanéité, aura su m'apporter la dose de joie et de sérénité qui m'ont souvent fait défaut.

On dit souvent que « les meilleurs partent toujours en premiers », il est donc temps pour moi de prendre ma valise pleine de souvenirs et de tirer ma révérence...

Table des matières

Remerciements	i
Liste des figures	v
Introduction	1
I Fondements	5
1 Rappels théoriques	7
1.1 Electrodynamique classique	7
1.2 Modèles de fonction diélectrique	18
1.3 Diffusion, absorption et extinction par des nanoparticules	20
1.4 Interaction d'électrons rapides avec des particules	25
1.5 Plasmons de surface	28
1.6 Effets quantiques, non-localité et plasmons	33
1.7 Conclusions	35
2 Approches numériques	37
2.1 Théorie de Mie généralisée et matrices de transition	37
2.2 Méthode des éléments finis aux frontières	48
2.3 Approximation des dipôles discrets	51
2.4 Différences finies en domaine temporel	58
2.5 Méthode du gradient conjugué	64
2.6 Conclusions	68
II Développements et applications	71
3 Méthodes numériques pour les systèmes complexes	73
3.1 Motivation	73
3.2 Première approche : méthode hybride $\bar{T}$ -DDA	73
3.3 Deuxième approche : décomposition en modes propres	77
3.4 Conclusions	85

4 Applications aux systèmes plasmoniques	87
4.1 Structures à base de carrés d'argent	87
4.2 Structure en dolmen d'or	101
4.3 Effets de substrats	107
 Conclusion	 119
 Bibliographie	 123

Table des figures

1.1	Tenseur de Green dans un milieu homogène.	14
1.2	Tenseur de Green total en présence d'une particule.	16
1.3	Calcul des champs à l'intérieur et à l'extérieur d'une particule dus au courant induit à l'intérieur de celle-ci.	17
1.4	Illustration d'un électron rapide se déplaçant sur une trajectoire rectiligne et interagissant avec une particule.	25
2.1	Formulation de Stratton-Chu pour une particule dans un milieu infini.	42
2.2	Géométrie du problème de diffusion multiple.	45
2.3	Illustrations des différentes contributions au champ total en un élément de volume.	54
2.4	Cellule de Yee utilisée pour le calcul des champs.	60
3.1	Une particule vue comme un ensemble de petites sphères dipolaires.	74
3.2	Limite de validité de la méthode hybride.	78
3.3	Algorithme de la méthode de décomposition en modes propres implémenté et utilisé dans cette thèse.	84
4.1	Spectres d'extinction d'un carré d'argent de 24 nm de côté et de 4 nm de hauteur discrétisé par 3600 dipôles calculés par DDA et par la méthode de composition en modes propres avec $l_{\max} = 1, 2, 3, 10$	89
4.2	Cartes du module normalisé (a,b) et de la phase (d,e) de la charge intégrée des deux premiers modes propres et du calcul DDA (c,f) d'un carré d'argent de 24 nm de côté et de 4 nm de hauteur excité par une onde plane de 2.13 eV. Le rayon d'intégration est $b = 4$ nm. Les signes des charges ont été ajoutés pour visualiser les modes.	90
4.3	Spectres de pertes d'énergie d'électrons d'un carré d'argent de 24 nm de côté et de 4 nm de hauteur discrétisé par 3600 dipôles calculés par DDA et par la méthode de composition en modes propres avec $l_{\max} = 3$	93
4.4	Cartes du module normalisé (a,b,c) et de la phase (d,e,f) de la charge intégrée des résonances d'un carré d'argent de 24 nm de côté et de 4 nm de hauteur à 2.33 eV (a,d), 2.79 eV (b,e) et 2.93 eV (c,f) calculées à partir des résultats DDA. Le rayon d'intégration est $b = 4$ nm. Les signes des charges ont été ajoutés pour visualiser les modes.	93

4.5	Cartes du module normalisé et de la phase de la charge intégrée des trois premiers modes propres des résonances à 2.33 eV (a-f), 2.79 eV (g-l) et 2.93 eV (p-r) d'un carré d'argent de 24 nm de côté et de 4 nm de hauteur. Le rayon d'intégration est $b = 4$ nm. Les signes des charges ont été ajoutés pour visualiser les modes.	95
4.6	Spectres d'extinction (cercles bleus) et de pertes d'énergie d'électrons (courbes noire, rouge et verte) calculés en EVE avec $l_{\max} = 3$ (a) et en DDA (b) d'un dimère coin-coin de carrés d'argent de 24 nm de côté, de 4 nm de hauteur, séparés de 2 nm et discrétisés par 3600 dipôles. L'insert de la figure (a) montre l'évolution du déplacement en énergie des résonances en fonction de la distance entre les coins.	97
4.7	Cartes du module normalisé (a,b,c) et de la phase (d,e,f) de la charge intégrée des résonances d'un dimère coin-coin de carrés d'argent de 24 nm de côté, de 4 nm de hauteur et séparés de 2 nm à 1.99 eV (a,d), 2.21 eV (b,e) et 2.40 eV (c,f). Le rayon d'intégration est $b = 4$ nm. Les signes des charges ont été ajoutés pour visualiser les modes.	98
4.8	Spectres d'extinction (cercles bleus) et de pertes d'énergie d'électrons (courbes noire et rouge) calculés en EVE avec $l_{\max} = 3$ (a) et en DDA (b) d'un quadrumère coin-coin de carrés d'argent de 24 nm de côté, de 4 nm de hauteur, séparés de 2 nm et discrétisés par 3600 dipôles.	99
4.9	Cartes du module normalisé (a,b,c) et de la phase (d,e,f) de la charge intégrée des résonances d'un quadrumère de carrés d'argent de 24 nm de côté, de 4 nm de hauteur et séparés de 2 nm à 2.00 eV (a,d), 2.32 eV (b,e) et 2.95 eV (c,f). Le rayon d'intégration est $b = 4$ nm.	100
4.10	Illustration de l'effet Fano à l'origine des résonances asymétriques.	101
4.11	Arrangement périodique de structures en dolmen composées de nanoparticules métalliques.	102
4.12	Schéma d'hybridation des modes d'un dolmen.	103
4.13	(a) Structure en dolmen excitée par un champ incident polarisé selon le grand axe du monomère. (b) Spectres d'extinction d'un dolmen d'or calculés par DDA et par EVE avec $l_{\max} = 10$ et $l_{\max} = 100$. (c) Cartes de la composante perpendiculaire du champ induit à 1.08 eV, 1.44 eV et 2.03 eV.	105
4.14	(a) Spectres d'extinction du monomère (orange) et du dolmen (noir) et spectres de pertes d'énergie d'électrons du dimère (violet) calculés par EVE avec $l_{\max} = 10$ et $l_{\max} = 100$. Les spectres d'extinction du dolmen ont été obtenus avec le critère modifié. (b) Carte de la composante perpendiculaire du champ induit à 1.31 eV du monomère. (c) Carte de la composante perpendiculaire du champ induit à 1.39 eV du dimère.	107
4.15	Méthode des images.	108
4.16	Interaction d'un dipôle avec son image en présence d'une interface plane entre deux milieux semi-infinis.	109
4.17	Méthode des images vue comme une particule plongée dans un milieu effectif. . . .	111

- 4.18 Spectres d'extinction normalisés d'un cube d'argent de 60 nm de côté discrétisé par 8000 dipôles calculés par DDA et par EVE avec $l_{\max} = 10, 25, 50, 100$. Les courbes en traits discontinus représentent les spectres d'absorption (violet) et de diffusion (orange) calculés par DDA. 113
- 4.19 [Gauche] Spectres de pertes d'énergie d'électrons (EEL) et de cathodoluminescence (CL) d'un cube d'argent de 60 nm de côté discrétisé par 8000 dipôles calculés par DDA et par EVE avec $l_{\max} = 100$.
[Droite] Cartes de densité surfacique de charges correspondant aux résonances (i)-(v). 115
- 4.20 [Gauche] Spectres d'extinction, de pertes d'énergie d'électrons (EEL) et de cathodoluminescence (CL) d'un cube d'argent de 60 nm de côté discrétisé par 8000 dipôles sur un substrat de constante diélectrique $\varepsilon_{\text{sub}} = 4.2025$ calculés par DDA et par EVE avec $l_{\max} = 100$.
[Droite] Schéma d'hybridation induite par le substrat des modes de coins $|C\rangle$, d'arêtes $|A\rangle$ et de faces $|F\rangle$ en composantes proximales $|C_p\rangle$, $|A_p\rangle$ et $|F_p\rangle$, et distales $|C_d\rangle$, $|A_d\rangle$ et $|F_d\rangle$ 117

Introduction

Contexte général

En 1908, Gustav Mie publie un article intitulé « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen »¹ dans la célèbre revue *Annalen der Physik* et pose, avec celui-ci, les fondements de ce qu'on appellera 100 ans plus tard la plasmonique. Cette discipline récente est issue de la nanophotonique, la branche de l'optique qui étudie les phénomènes électromagnétiques à l'échelle nanométrique, et se focalise sur les interactions entre la lumière et les électrons de conduction des interfaces métalliques et des nanoparticules métalliques. Les interactions entre lumière et matière ont toujours été d'une importance capitale pour le développement du vivant et en particulier de l'Homme. En effet, c'est grâce à ces interactions que nous sommes aujourd'hui capables de voir le monde mais aussi de le manipuler à différentes échelles. De plus, ces interactions et leurs effets changent fortement en fonction du rapport entre la taille du paramètre caractéristique de la matière² et la longueur d'onde de la lumière. Les phénomènes électromagnétiques les plus intrigants et les plus intéressants se produisent lorsque ce rapport se rapproche de l'unité et que la longueur d'onde de la lumière est du même ordre de grandeur que la taille caractéristique du système. La gamme de longueur d'onde de la lumière visible par l'homme se situant entre 400 nm et 700 nm, on comprend pourquoi la nanophotonique s'est fortement développée et a acquis une grande importance dans la recherche actuelle. Ces développements ont été rendus possibles grâce aux avancées technologiques réalisées ces dernières années dans le domaine de la fabrication de systèmes à l'échelle nanométrique. Il a ainsi été découvert que les nanoparticules individuelles et les ensembles de nanoparticules possèdent des propriétés optiques remarquables, complètement différentes des matériaux macroscopiques, qui dépendent fortement de leurs propriétés intrinsèques (géométrie, taille et matériau) et de leur environnement. En particulier, les nanoparticules métalliques ont joué un rôle important dans la manipulation de la lumière à l'échelle nanométrique en raison de leur habilité à produire des champs intenses confinés dans des régions très petites de l'espace. Ces propriétés optiques remarquables trouvent leur origine dans les excitations collectives des électrons de conduction du métal, nommées plasmons. Ces derniers ont donné leur nom à la discipline, la plasmonique, dont l'objet est l'étude de leurs propriétés et leurs applications. Si les plasmons sont importants d'un point de vue fondamental, ils trouvent également leur place dans des développements technologiques innovants dans des domaines tels que le photovoltaïque,

1. « Contributions à l'optique des milieux troubles, en particulier des solutions colloïdales métalliques »

2. Ce paramètre est, par exemple, le rayon d'une particule sphérique, l'épaisseur d'une couche mince ou encore le pas d'un réseau.

la détection de molécules biologiques, l'exaltation de signaux spectroscopiques et le traitement du cancer.

La simulation en plasmonique

Durant ses premières années, la plasmonique s'est intéressée à l'influence de la géométrie (forme et taille) et de l'environnement des nanoparticules sur leurs propriétés optiques, tant d'un point de vue expérimental que théorique. Si les études expérimentales ont exigé d'inventer des outils appropriés, il a également été nécessaire de développer de nouvelles approches théoriques permettant de considérer des particules de formes arbitraires. En effet, la théorie publiée par Mie en 1908 ne s'applique qu'au cas de sphères isolées. Bien que des travaux ultérieurs ont étendu celle-ci aux cas de géométries cylindriques et sphéroïdales, il est difficile d'obtenir une formulation complètement analytique du problème pour des particules de formes arbitraires, et il est alors nécessaire d'avoir recours à l'outil informatique pour résoudre les équations de Maxwell de manière numérique. Dans ce but, plusieurs approches ont été formulées et développées, chacune possédant ses forces et ses faiblesses, et les plus utilisées sont :

- les différences finies en domaine temporel (FDTD), qui permettent de résoudre directement les équations de Maxwell discrétisées dans l'espace et le temps ;
- la méthode des éléments finis aux frontières (BEM), basée sur la discrétisation des intégrales de surface et des fonctions de Green ;
- et l'approximation des dipôles discrets (DDA), méthode qui découle de la discrétisation de la formulation en intégrale de volume et des fonctions de Green.

Si le BEM a le mérite d'être rapide, il est par contre plus difficile à mettre à oeuvre et à appliquer pour des géométries complexes. A contrario, le DDA et la FDTD sont des méthodes qui se montrent adaptées à l'étude de particules de formes arbitraires mais qui sont plus lentes et ont besoin de plus de ressources informatiques.

A l'heure actuelle, la recherche en plasmonique se consacre aux systèmes complexes, composés de plusieurs particules en interaction, qui se révèlent posséder des propriétés optiques supplémentaires (telles que les résonances de Fano, la transparence induite, des exaltations de champs plus intenses et la possibilité de régler finement les largeurs et les positions des résonances) qui ne sont possibles que grâce au couplage entre les différentes particules. Ces phénomènes sont essentiellement dus à l'existence de modes couplés formés à partir des modes individuels des particules isolées. Parmi ces modes, on distingue ceux possédant un moment dipolaire total non nul qui interagissent avec la lumière (appelés « bright modes ») et les modes dont le moment dipolaire total est nul et qui n'interagissent pas avec la lumière (dénommés « dark modes »). Bien que ces derniers ne puissent pas être étudiés par les méthodes optiques traditionnelles, des expériences récentes ont montré qu'il est possible d'explorer le spectre de réponse de particules et d'ensembles de particules en mesurant le spectre de pertes d'énergie d'un faisceau rapide d'électrons focalisé à divers endroits près du système considéré. En raison de la nature locale du champ produit par un électron rapide, la condition d'excitation d'un mode ne dépend plus du moment dipolaire mais se base sur des considérations géométriques et il est possible d'exciter les différents modes en variant

le paramètre d'impact du faisceau.

Cette tendance à se tourner davantage vers l'étude de systèmes complexes accentue les faiblesses et les limitations des différentes méthodes numériques utilisées jusqu'à présent et il devient nécessaire de développer de nouvelles approches capables de simuler, de manière précise et efficace, les propriétés optiques de ces systèmes. Bien que des méthodes adaptées à des ensembles de particules particulières (sphères, cylindres) ont été développées, notamment les méthodes basées sur les matrices de transition, il n'existe, à l'heure actuelle, pas encore de méthode générale efficace dédiée à l'étude des propriétés optiques de systèmes couplés.

Description générale du travail de thèse

C'est dans ce contexte que vient s'inscrire ce travail de thèse consacré au développement d'une méthode numérique innovante permettant de calculer les propriétés de réponse de systèmes couplés, excités par des faisceaux optiques et des faisceaux d'électrons rapides.

Afin d'obtenir cette nouvelle méthode numérique, nous avons choisi de nous baser sur l'approximation des dipôles discrets (DDA) pour laquelle le Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Namur possède une expertise reconnue, notamment au travers du code DDEELS développé initialement par N. Geuquet et L. Henrard. Celui-ci utilise le DDA pour calculer les spectres de pertes d'énergie d'électrons de nanoparticules de formes arbitraires. Par ailleurs, il existe également le code DDSCAT, développé par B. T. Draine et P. J. Flatau, très utilisé lorsqu'il s'agit de calculer les propriétés de diffusion, d'absorption et d'extinction de nanoparticules.

L'approche originale conçue dans le cadre de cette thèse, nommée EVE pour « EigenVector Expansion », a été obtenue en utilisant un développement en modes propres des équations du DDA. Ces modes propres sont calculés à partir de matrices décrivant la géométrie des particules du système étudié. Un sous-ensemble de ces modes propres est sélectionné sur base d'un critère qui permet de ne retenir que ceux qui apportent la plus grande contribution à la réponse du système. Cette sélection permet de réduire la taille du système d'équations à résoudre et donc de réduire les ressources informatiques nécessaires à l'exécution du calcul.

Afin de tester les performances et la précision de la méthode ainsi développée, les spectres de diffusion, d'absorption, d'extinction, de pertes d'énergie d'électrons et de cathodoluminescence de divers systèmes plasmoniques ont été étudiés. Parmi ceux-ci, on trouve des assemblages de carrés d'argent, des structures en dolmen d'or et des cubes déposés sur substrat. Il a ainsi été mis en évidence qu'un nombre assez faible de modes propres dans la base de décomposition permet d'obtenir des spectres de réponse assez proches de ceux calculés par DDA. Cependant, les résultats ne sont pas en concordance parfaite étant donné que notre approche consiste en une approximation du DDA. Il est donc normal de constater certaines différences entre les deux méthodes. Néanmoins, l'analyse des complexités algorithmiques a révélé que la méthode approchée peut, sous certaines conditions, amener un gain de temps significatif. Ceci a été vérifié en mesurant et en comparant les temps d'exécution réels.

Le développement de la méthode de décomposition en modes propres et son application aux systèmes plasmoniques forment les contributions originales majeures de cette thèse. En plus de

cela, la comparaison avec le DDA a également demandé de développer davantage le code DDEELS afin d'y apporter des fonctionnalités supplémentaires. Cette thèse a donc été l'occasion d'implémenter la cathodoluminescence et les effets de substrat dans le code DDEELS. Ces apports sont également considérés comme des contributions majeures faisant partie de cette thèse.

Organisation du manuscrit

La première partie de ce manuscrit, intitulée « Fondements », est un exposé relativement concis des concepts théoriques et des méthodes numériques utilisés en électromagnétisme que le lecteur averti pourra omettre sans nuire à la compréhension du texte. Elle comprend deux chapitres :

- le chapitre 1, « Rappels théoriques », expose de manière succincte, mais suffisamment rigoureuse et détaillée pour le lecteur non spécialiste, les éléments théoriques essentiels sur lesquels reposent la description des phénomènes et le développements des méthodes numériques ;
- le chapitre 2, « Méthodes numériques », reprend, dans le même esprit que le chapitre 1, les formalismes et les éléments techniques des différentes méthodes numériques utilisées actuellement en plasmonique, les forces et faiblesses sont également discutées et comparées.

Deux autres chapitres composent la deuxième partie, « Développements et applications », qui expose les résultats originaux principaux de cette thèse :

- le chapitre 3, « Méthodes numériques pour les systèmes complexes », concerne les développements d'une méthode numérique innovante basée sur l'approximation des dipôles discrets et adaptée aux systèmes couplés, la comparaison des complexités algorithmiques avec l'approche traditionnelle y est également discutée ;
- le chapitre 4, « Applications aux systèmes plasmoniques », porte sur l'analyse de spectres d'absorption, de diffusion, d'extinction, de pertes d'énergie d'électrons et de cathodoluminescence de différents systèmes plasmoniques, obtenus par l'utilisation de la méthode numérique originale dans le cas de particules isolées, de particules couplées et de particules en présence d'un substrat.

Première partie

Fondements

Chapitre 1

Rappels théoriques

Bien que les phénomènes auxquels nous nous intéressons se déroulent sur des échelles nanoscopiques, une grande partie des observations expérimentales peut être comprise et analysée grâce à l'électromagnétisme classique de Maxwell. Dans ce chapitre, les aspects importants de l'interaction de la lumière avec la matière nécessaires à la compréhension du manuscrit sont exposés. Le lecteur intéressé pourra trouver plus de détails dans les références [1–6].

1.1 Electrodynamique classique

Equations de Maxwell en présence de matière

Toute étude concernant le champ électromagnétique part des équations de Maxwell liant le champ électrique $\mathbf{E}$ et le champ magnétique $\mathbf{B}$ aux densités de charge et de courant totales ρ et $\mathbf{J}$. En présence de matière, la connaissance de ces dernières est loin d'être triviale et l'on préfère travailler avec les densités extérieures qui, elles, sont connues de l'expérimentateur. Formellement, on opère une séparation en sources internes et externes telle que $\rho = \rho_{\text{int}} + \rho_{\text{ext}}$ et $\mathbf{J} = \mathbf{J}_{\text{int}} + \mathbf{J}_{\text{ext}}$ et l'on introduit les champs de déplacement $\mathbf{D}$ et d'induction $\mathbf{H}$ qui permettent d'écrire les équations de Maxwell sous la forme

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (1.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1.4)$$

dans lesquelles ϵ_0 et μ_0 sont respectivement la permittivité diélectrique et la perméabilité magnétique du vide. La présence de courants et de charges extérieurs induit une polarisation $\mathbf{P}$ et une

aimantation $\mathbf{M}$ du matériaux qui sont liées aux champs via les relations

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{P}(\mathbf{r}, t), \quad (1.5)$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{M}(\mathbf{r}, t). \quad (1.6)$$

N'étant pas intéressés par les matériaux magnétiques, nous pouvons laisser de côté la magnétisation et nous focaliser uniquement sur les effets de polarisation. Ceux-ci sont causés par l'alignement de dipôles microscopiques excités par un champ électrique extérieur et sont quantifiés par le moment dipolaire par unité de volume donné par $\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho_{\text{int}}$. Etant donné la séparation des sources, la conservation de la charge traduite par

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (1.7)$$

implique que $\mathbf{J}_{\text{int}} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$. Ces relations permettent ainsi d'obtenir une description des sources internes.

Pour compléter la description, il reste à introduire des relations constitutives des matériaux. Si l'on se restreint à des milieux linéaires et isotropes, on peut écrire

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \int d\mathbf{r}' \int dt' \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'), \quad (1.8)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mu_0 \int d\mathbf{r}' \int dt' \mu(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{H}(\mathbf{r}', t'), \quad (1.9)$$

où ε est la constante diélectrique du matériaux et μ sa permittivité relative. Cette dernière prend la valeur $\mu = 1$ pour les milieux non magnétiques, ce que nous supposons être le cas. La polarisation peut être reliée directement au champ électrique grâce à la susceptibilité χ , donnée par $\varepsilon = 1 + \chi$, qui permet d'écrire

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \int d\mathbf{r}' \int dt' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'). \quad (1.10)$$

De la même manière, la densité de courant est reliée au champ électrique par l'intermédiaire de la conductivité σ

$$\mathbf{J}_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int dt' \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t'). \quad (1.11)$$

Afin de pouvoir résoudre les équations de Maxwell, il est nécessaire d'imposer des conditions aux limites pour le problème considéré. Supposons l'existence de deux milieux séparés par une interface abrupte et soit $\mathbf{n}_{12}$ le vecteur perpendiculaire à cette interface allant du milieu 1 au milieu 2. En tous points de la surface, les composantes tangentielles des champs doivent satisfaire

$$\mathbf{n}_{12} \times (\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) = 0, \quad (1.12)$$

$$\mathbf{n}_{12} \times (\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1) = \mathbf{J}_{\text{ext},s}, \quad (1.13)$$

tandis que l'on a les relations suivantes pour les composantes perpendiculaires

$$\mathbf{n}_{12} \cdot (\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) = \rho_{\text{ext},s}, \quad (1.14)$$

$$\mathbf{n}_{12} \cdot (\mathbf{B}_2 - \mathbf{B}_1) = 0, \quad (1.15)$$

où $\mathbf{J}_{\text{ext},s}$ et $\rho_{\text{ext},s}$ sont les densités surfaciques de courant et de charge à l'interface.

Equations de Maxwell dans l'espace de Fourier

Le cadre formel exposé précédemment peut être simplifié si l'on effectue une décomposition des champs en ondes planes de la forme

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d\mathbf{k} \int d\omega \mathbf{F}(\mathbf{k}, \omega) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (1.16)$$

c'est-à-dire si l'on travaille dans l'espace de Fourier. Remarquons que la transformée est quadruple : elle porte à la fois sur la position (trois composantes) et le temps. Grâce à cette décomposition, les produits de convolution (1.8), (1.10) et (1.11) deviennent alors de simples produits ordinaires

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1.17)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0 \chi(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1.18)$$

$$\mathbf{J}_{\text{int}}(\mathbf{k}, \omega) = \sigma(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1.19)$$

et il est facile de montrer que la fonction diélectrique $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ et la conductivité $\sigma(\mathbf{k}, \omega)$ sont liées par

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega}, \quad (1.20)$$

en utilisant le fait que $\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = i\omega \mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega)$, d'après la loi de conservation (1.7).

Dans ce cadre, les équations de Maxwell s'écrivent

$$i\mathbf{k} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1.21)$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega) = 0, \quad (1.22)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = \omega \mathbf{B}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1.23)$$

$$i\mathbf{k} \times \mathbf{H}(\mathbf{k}, \omega) = \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{k}, \omega) - i\omega \mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1.24)$$

et il est d'usage, à ce stade, d'utiliser l'approximation locale qui stipule que la réponse en un point du matériau dépend uniquement de l'excitation en ce point. Ceci se traduit par le fait que les fonctions de réponse se mettent sous la forme

$$\varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \varepsilon(t - t'), \quad (1.25)$$

et, par conséquent, leurs composantes de Fourier sont indépendantes du vecteur d'onde, ce qui donne les relations

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1.26)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega), \quad (1.27)$$

$$\mathbf{J}_{\text{int}}(\mathbf{k}, \omega) = \sigma(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega). \quad (1.28)$$

Cette approximation est valable dans le cas où la longueur d'onde du champ dans le matériau est beaucoup plus grande que les dimensions caractéristiques du problème telles et le libre parcours moyen des électrons. En pratique, ce sera toujours le cas pour les métaux ($l \approx 0.1 \text{ nm}$) dans la gamme du spectre visible ($\lambda = 350 - 700 \text{ nm}$). Nous discuterons plus en détails de la validité de cette approximation dans le cas des plasmons de surface localisés à la section 1.6.

Etant donné que nous nous intéresserons aux propriétés de réponses en fonction de la fréquence, il est également commode d'utiliser comme point de départ d'un problème les équations de Maxwell exprimées uniquement dans l'espace des fréquences

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.29)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (1.30)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.31)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) - i\omega \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.32)$$

avec $\mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ et $\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = \mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r}, \omega)$.

Propagation d'ondes électromagnétiques

Un autre aspect intéressant de la théorie de Maxwell concerne les problèmes de propagation des ondes électromagnétiques. Disposer d'un formalisme permettant d'étudier l'évolution des champs est indispensable lorsque l'on s'intéresse à la diffusion de la lumière par des particules. L'équation gouvernant cette évolution est obtenue en prenant le rotationnel de l'équation (1.3) et en utilisant (1.4)

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}. \quad (1.33)$$

Cette expression peut se simplifier si l'on se place dans l'espace des fréquences et on obtient

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \mu_0 \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega). \quad (1.34)$$

où $c = (\mu_0 \varepsilon_0)^{-1/2}$ est la vitesse de propagation de la lumière dans le vide. Rappelons que le double rotationnel est donné par

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \Delta \mathbf{E}, \quad (1.35)$$

où le laplacien est défini par $\Delta = (\nabla \cdot \nabla)$. Il est à noter que le premier terme du membre de droite de cette expression est lié à la densité de charge extérieure en vertu de la première équation de Maxwell. Une équation similaire existe pour le champ magnétique et est

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) - \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = \mu_0 \nabla \times \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega). \quad (1.36)$$

Ondes longitudinales et ondes transverses

En l'absence de toutes sources extérieures, l'évolution du champ électrique dans un milieu homogène non magnétique de fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ s'obtient par la résolution du problème aux valeurs propres

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (1.37)$$

et l'on remarque que la vitesse de propagation est donnée par $v = c/n(\omega)$ si l'on définit $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$, l'indice de réfraction du matériau. La fonction diélectrique est en général une fonction complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega)$ et, par conséquent, on a $n(\omega) = n_r(\omega) + in_i(\omega)$ avec

$$n_r^2 = \frac{\varepsilon_r}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2}, \quad (1.38)$$

$$n_i = \frac{\varepsilon_i}{2n_r}. \quad (1.39)$$

Comme nous le verrons un peu plus loin, la partie imaginaire quantifie l'absorption de la lumière par le matériau. Dans le cas où ce dernier est parfaitement conducteur (métal parfait), l'absorption est identiquement nulle.

En prenant la transformée de Fourier spatiale de (1.37), on a

$$-\mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}) + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) - \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = 0, \quad (1.40)$$

et la première équation de Maxwell (1.21) devient

$$\varepsilon(\omega) \mathbf{k} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) = 0. \quad (1.41)$$

On distingue alors deux types de solutions, notées $\mathbf{E}_\perp$ et $\mathbf{E}_\parallel$, qui vérifient respectivement¹ :

- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_\perp(\mathbf{k}, \omega) = 0$ et $\varepsilon(\omega) \neq 0$, qui sont des ondes dites transverses car polarisées perpendiculairement par rapport au vecteur de propagation et satisfaisant à la relation de dispersion

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (1.42)$$

qui doit être vérifiée pour qu'une onde de fréquence donnée puisse se propager,

- $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_\parallel(\mathbf{k}, \omega) \neq 0$ et $\varepsilon(\omega) = 0$, qui sont des ondes dites longitudinales car polarisées parallèle-

1. Nous vous voudrions attirer l'attention sur le fait que $\mathbf{E}_\perp$ et $\mathbf{E}_\parallel$ ne désignent pas les composantes d'un champ $\mathbf{E}$ mais bien deux solutions distinctes de l'équation précédente.

ment par rapport au vecteur de propagation.

Dans les deux cas, il est important de remarquer l'influence de la fonction diélectrique qui fixe toutes les propriétés de propagation du champ électrique.

Description en terme de potentiels

Les 4 équations de Maxwell de premier ordre peuvent se ramener à un système de 2 équations du second ordre grâce à l'introduction de potentiels.

Pour cela, remarquons tout d'abord qu'en vertu de (1.30), le champ magnétique peut toujours s'écrire sous la forme d'un rotationnel

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.43)$$

où $\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega)$ est le potentiel vecteur. En insérant cette equation dans (1.31), on trouve de la même manière que

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -\nabla \phi(\mathbf{r}, \omega) + i\omega \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.44)$$

avec $\phi(\mathbf{r}, \omega)$ le potentiel scalaire total relié au potentiel des charges extérieures $\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)$ par

$$\phi(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon(\omega)}. \quad (1.45)$$

Pour déterminer les équations gouvernant ces nouveaux potentiels, on remplace les champs par leurs expressions en termes des potentiels dans (1.29) et (1.32) et on obtient les équations

$$\Delta \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) - \varepsilon(\omega) i\omega \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon_0}, \quad (1.46)$$

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) + \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) + \nabla \left(\frac{i\omega}{c^2} \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) - \nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) \right) = -\mu_0 \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.47)$$

qui peuvent finalement se ramener à sous la forme d'équations d'onde

$$\Delta \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon_0}, \quad (1.48)$$

$$\Delta \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) + \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) = -\mu_0 \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.49)$$

si l'on impose la condition de Lorentz

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) - \frac{i\omega}{c^2} \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = 0. \quad (1.50)$$

A la limite du cas électrostatique, il reste seulement à résoudre l'équation de Poisson

$$\Delta \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon_0}, \quad (1.51)$$

dont la résolution permet d'obtenir le champ électrique total donné par $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \nabla \phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)$. Lorsque la densité de charge est nulle, (1.51) se réduit à l'équation de Laplace

$$\Delta \phi(\mathbf{r}, \omega) = 0. \quad (1.52)$$

Fonctions et tenseurs de Green

La méthode des fonctions de Green est une approche puissante pour la résolution des équations de Helmholtz inhomogènes (1.48) et (1.49) traduisant la propagation d'une onde transverse dans un milieu dans lequel se trouve des sources extérieures de charges et de courants.

Supposons l'existence d'un système homogène décrit par une fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, la fonction de Green $G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ de ce celui-ci est définie comme étant la solution à l'équation

$$\Delta G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \varepsilon(\omega) k^2 G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.53)$$

et une solution de l'équation de Helmholtz inhomogène (1.48) pourra s'écrire sous la forme

$$\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_0} \int_V d\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (1.54)$$

pour autant que l'on sache déterminer la fonction de Green. Cela peut se faire en résolvant (1.53) en coordonnées sphériques et le résultat est donné par

$$G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{e^{i\sqrt{\varepsilon}k|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.55)$$

avec la normalisation fixée par la forme du potentiel à la limite électrostatique ($\sqrt{\varepsilon}k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \rightarrow 0$) qui s'écrit

$$\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = \int_V d\mathbf{r}' \frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega)}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.56)$$

La fonction de Green permet ainsi de propager dans tout l'espace l'effet de sources localisées en certains points du milieu.

D'une manière semblable pour (1.49), on trouve l'expression pour le potentiel vecteur

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) = \mu_0 \int_V d\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (1.57)$$

où $\mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)$ est la densité de courant externe.

Jusqu'à présent, nous avons considéré une équation de Helmholtz inhomogène scalaire qui permet de traiter la propagation des potentiels dans un milieu homogène en présence de sources extérieures. Lorsque l'on s'intéresse aux champs électrique et magnétique, l'équation de propagation est vectorielle et l'on introduit alors le tenseur de Green $\overline{G}_0$, illustré à la figure 1.1 et défini par

$$\nabla \times \nabla \times \overline{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \varepsilon(\omega) k^2 \overline{G}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \overline{I} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.58)$$

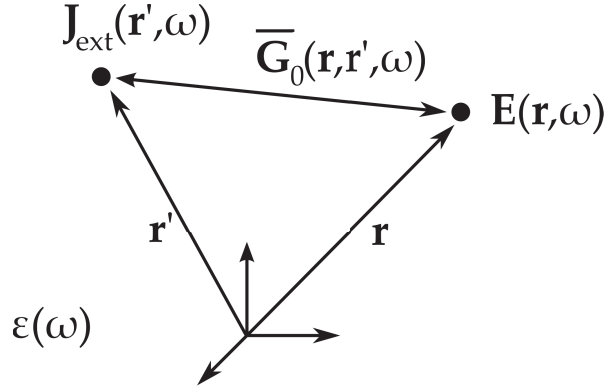


FIGURE 1.1 – Tenseur de Green dans un milieu homogène.

qui permet d'écrire le champ électrique comme

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_0 \int_V d\mathbf{r}' \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega). \quad (1.59)$$

En insérant la condition de Lorentz (1.50) dans l'expression du champ (1.44), sachant que (1.45), on trouve

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega \left[1 + \frac{1}{\varepsilon(\omega)k^2} \nabla \otimes \nabla \right] \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.60)$$

grâce à l'identité

$$[\nabla \otimes \nabla] \mathbf{v} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{v}), \quad (1.61)$$

où $\mathbf{v}$ est un vecteur et $\otimes$ désigne le produit dyadique. On utilise ensuite l'expression (1.57) du potentiel vecteur en fonction de la fonction de Green pour obtenir

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_0 \left[1 + \frac{1}{\varepsilon(\omega)k^2} \nabla \otimes \nabla \right] \int d\mathbf{r}' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (1.62)$$

qui peut se ramener sous la forme (1.59) en posant

$$\bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \left[\bar{\mathbf{I}} + \frac{1}{\varepsilon(\omega)k^2} \nabla \otimes \nabla \right] G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (1.63)$$

qui donne le tenseur de Green d'un milieu homogène $\varepsilon(\omega)$ en terme de la fonction du même nom et donnée par (1.55).

Remarquons que la solution générale pour le champ électrique doit également faire intervenir une solution de l'équation de Helmholtz homogène (sans sources). Elle s'écrit donc

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + i\omega\mu_0 \int_V d\mathbf{r}' \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (1.64)$$

où $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega)$ est une solution homogène qui peut, par exemple, correspondre à une onde plane incidente. De plus, l'expression du champ magnétique en fonction du tenseur de Green s'obtient

grâce à (1.31) et s'écrit

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{B}_0(\mathbf{r}, \omega) + \mu_0 \int_V d\mathbf{r}' [\nabla \times \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)] \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (1.65)$$

où $\mathbf{B}_0(\mathbf{r}, \omega)$ est une solution homogène.

Il est également intéressant de remarquer que la limite électrostatique du tenseur de Green est

$$\overline{\mathbf{G}}_0^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{\varepsilon(\omega) k^2} [\nabla \otimes \nabla] G_0^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega), \quad (1.66)$$

avec la fonction de Green électrostatique donnée par

$$G_0^s(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{1}{4\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.67)$$

Lorsque le système est inhomogène, la fonction diélectrique devient fonction de la position. La réponse de ce système à une excitation extérieure est alors décrite par le tenseur de Green $\overline{\mathbf{G}}_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$, solution de

$$\nabla \times \nabla \times \overline{\mathbf{G}}_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) k^2 \overline{\mathbf{G}}_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \overline{\mathbf{I}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (1.68)$$

qui permet d'écrire le champ total en fonction de la densité de courant externe comme

$$\mathbf{E}_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_0 \int_V d\mathbf{r}' \overline{\mathbf{G}}_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega). \quad (1.69)$$

Cette expression montre que la connaissance de $\overline{\mathbf{G}}_{\text{tot}}$ suffit pour obtenir le champ total en un point quelconque du système et que cette fonction de réponse est une caractéristique propre au système.

Supposons maintenant qu'un ensemble de particules soient placées dans un milieu homogène $\varepsilon_b(\omega)$ et que l'on écrive $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_b(\omega) + \Delta\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$, avec $\Delta\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) = 0$ en dehors des particules (fig. 1.2), une expression de $\overline{\mathbf{G}}_{\text{tot}}$ en fonction de $\overline{\mathbf{G}}_0$ peut être obtenue à partir de (1.58) et (1.68) et est donnée par

$$\overline{\mathbf{G}}_{\text{tot}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + k^2 \int_V d\mathbf{r}'' \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'', \omega) \Delta\varepsilon(\mathbf{r}'', \omega) \overline{\mathbf{G}}_{\text{tot}}(\mathbf{r}'', \mathbf{r}', \omega), \quad (1.70)$$

qui est une équation de Dyson qui peut être résolue numériquement pour un système donné [7]. De plus, dans le milieu homogène, le champ total sera composé du champ incident et du champ diffusé par les particules et on a alors que le champ diffusé peut se mettre sous la forme

$$\mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_0 \int_V d\mathbf{r}' \overline{\mathbf{G}}_{\text{dif}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (1.71)$$

où $\overline{\mathbf{G}}_{\text{dif}} = \overline{\mathbf{G}}_{\text{tot}} - \overline{\mathbf{G}}_0$.

Finalement, dans le cas où il n'y a pas de sources extérieures dans le système inhomogène

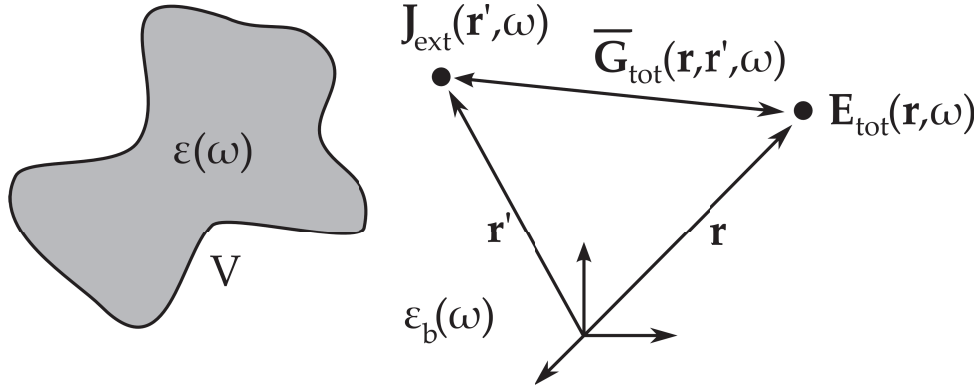


FIGURE 1.2 – Tenseur de Green total en présence d'une particule.

composé de particules, l'équation de Helmholtz inhomogène (1.34) devient

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) - \varepsilon_b(\omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_0 \mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.72)$$

où la densité de courant induit dans les particules s'écrit

$$\mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega\varepsilon_0\Delta\varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega). \quad (1.73)$$

L'équation de propagation ainsi obtenue est du même type que (1.34) à la différence qu'elle décrit le champ électrique dans un milieu homogène $\varepsilon_b(\omega)$ avec comme source la densité de courant induit dans les particules. On a donc remplacé le milieu inhomogène vide de sources par un milieu homogène dans lequel les courants induits forment les sources extérieures. De ce fait, le champ dans le milieu homogène est donné par la solution générale

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + i\omega\mu_0 \int_V d\mathbf{r}' \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}', \omega), \quad \mathbf{r} \notin V, \quad (1.74)$$

où $\overline{\mathbf{G}}_0$ est le tenseur de Green du milieu homogène et V représente le domaine occupé par les particules. Pour un point $\mathbf{r}$ situé dans le domaine V , il est nécessaire d'introduire un certain volume principal δV qui permet d'exclure la singularité de $\overline{\mathbf{G}}_0$ en $\mathbf{r} = \mathbf{r}'$ (fig. 1.3). Le champ prend alors la forme

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) + i\omega\mu_0 \lim_{\delta V \rightarrow 0} \int_{V-\delta V} d\mathbf{r}' \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}', \omega) - \frac{i}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_b(\omega)} \overline{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega), \quad \mathbf{r} \in V, \quad (1.75)$$

où le tenseur $\overline{\mathbf{L}}$ tient compte de la dépolarisation du volume exclu et dépend uniquement de la géométrie de celui-ci. Explicitement, il est donné par

$$\overline{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \oint_{\delta S} dS' \frac{\mathbf{n}(\mathbf{r}') (\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3}, \quad (1.76)$$

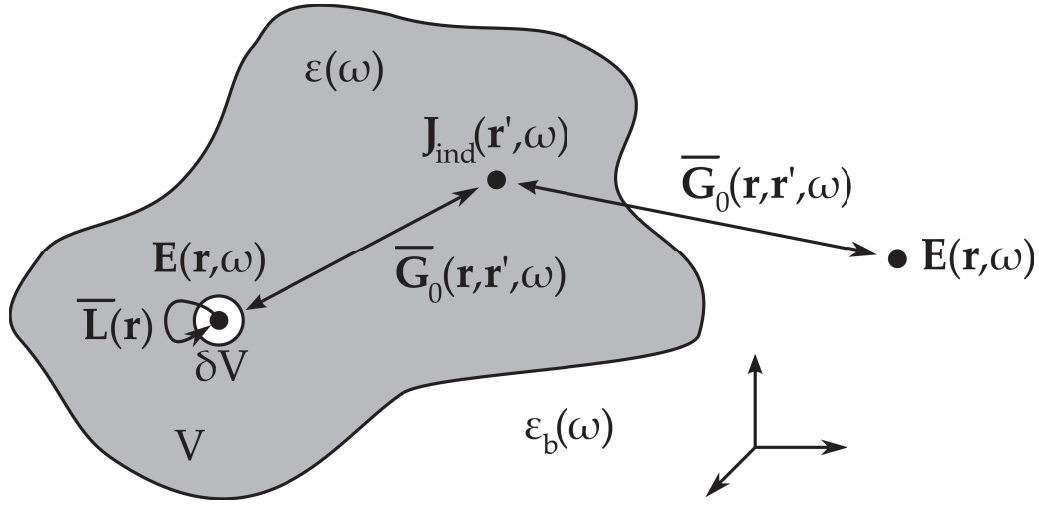


FIGURE 1.3 – Calcul des champs à l'intérieur et à l'extérieur d'une particule dus au courant induit à l'intérieur de celle-ci.

où l'intégration porte sur la surface δS du volume principal et prend la valeur $\bar{L}(\mathbf{r}) = 1/3\bar{L}$ lorsque celui-ci est sphérique ou cubique.

Energie du champ électromagnétique et vecteur de Poynting

Le champ électromagnétique n'est pas une quantité mesurable en soi et il est dès lors préférable de s'intéresser à la quantité d'énergie transportée par celui-ci. Le vecteur de Poynting

$$\mathbf{S}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t), \quad (1.77)$$

donne le flux d'énergie et sa direction en tous points de l'espace et à chaque instant. Il est d'une importance fondamentale pour tous les problèmes de diffusion, d'absorption et de propagation du champ électromagnétique.

Le taux de transfert d'énergie au travers d'une surface A fermée, englobant un certain volume V , peut être obtenue par intégration sur toute la surface de la composante du vecteur de Poynting perpendiculaire à la surface

$$W = - \oint_A \mathbf{S} \cdot \mathbf{n} dA, \quad (1.78)$$

où $\mathbf{n}$ est un vecteur unitaire pointant vers l'extérieur. Le signe - devant l'intégrale assure que, lorsque les deux vecteurs sont opposés, on obtient une contribution positive au taux de transfert d'énergie. Autrement dit, un W positif rend compte d'une absorption d'énergie par le volume V .

En pratique, il peut être difficile de suivre l'évolution temporelle du vecteur de Poynting et, dans le cas où les champs ont une dépendance temporelle harmonique du type $e^{-i\omega t}$, on préférera s'intéresser à la moyenne temporelle donnée par

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{r}, \omega) \rangle = \frac{1}{2} \Re \{ \mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \times \mathbf{H}^*(\mathbf{r}, \omega) \}, \quad (1.79)$$

où $\Re$ désigne la partie réelle de l'argument entre accolades. Pour une onde transverse se déplaçant dans un milieu non magnétique, cette dernière expression se simplifie en

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{r}, \omega) \rangle = \frac{1}{2\mu_0 c} |\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)|^2 \mathbf{n}_k, \quad (1.80)$$

avec $\mathbf{n}_k$ un vecteur unitaire orienté selon la direction de propagation.

Dans la suite et sauf indication contraire, nous considérerons toujours la moyenne temporelle du vecteur de Poynting et nous omettrons les chevrons par facilité d'écriture.

1.2 Modèles de fonction diélectrique

Modèle de Drude

Le formalisme présenté dans la section précédente a montré que les propriétés de réponse d'un matériau non magnétique sont gouvernées par sa fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$. Dans le cas des métaux nobles, il est possible de décrire, de manière assez précise, les propriétés optiques dans le domaine infra-rouge à partir d'un modèle simple, initialement développé par Drude, appelé le modèle plasma. Celui-ci suppose que les électrons sont libres de se déplacer dans un fond formé par les ions positifs fixes et qu'ils sont ralentis par des collisions dont la fréquence Γ est telle qu'ils n'ont pas le temps d'interagir par force coulombienne. Sous l'application d'un champ électrique extérieur, le mouvement des électrons est dès lors décrit par

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} + m_e \Gamma \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} = -e\mathbf{E}(t), \quad (1.81)$$

où le terme dépendant de Γ est le terme d'amortissement dû aux collisions avec les autres électrons. Pour aller plus loin, on fait l'hypothèse d'une dépendance harmonique du type $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ pour le champ électrique ainsi que pour le déplacement des électrons $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}$. Sous ces hypothèses, la solution à l'équation (1.81) est

$$\mathbf{r}_0 = \frac{e\mathbf{E}_0}{m_e (\omega^2 + i\omega\Gamma)}, \quad (1.82)$$

et la polarisation, définie comme $\mathbf{P} = -en_e \mathbf{r}_0$ avec n_e la densité électronique, vaut

$$\mathbf{P} = -\frac{n_e e^2 \mathbf{E}_0}{m_e (\omega^2 + i\omega\Gamma)}. \quad (1.83)$$

Se rappelant que $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}_0$ et $\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$, on en déduit la formule de Drude pour la fonction diélectrique

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega\Gamma)}, \quad (1.84)$$

où $\omega_p^2 = n_e e^2 / \varepsilon_0 m_e$ est la fréquence plasmon du gaz d'électrons libres, appellation qui sera justifiée ci-après. Cette fréquence prend des valeurs comprises entre 5 eV et 15 eV pour les métaux tels que

l'or, l'argent, l'aluminium, le cuivre et le platine. L'ordre de grandeur du facteur d'amortissement varie de la dizaine à plusieurs centaines de meV en fonction du métal.

Dispersion du gaz d'électrons libres et plasmon de volume

Nous avons vu que les ondes propagatives peuvent être transverses ou longitudinales. Dans le premier cas, la condition de propagation est donnée par la relation de dispersion (1.42), alors que l'existence des secondes n'est possible que lorsque $\varepsilon(\omega) = 0$.

La propagation d'ondes dans un gaz d'électrons libres peut être analysée si l'on prend comme fonction diélectrique le modèle de Drude (1.84) pour lequel on néglige, dans un premier temps, le terme d'amortissement ($\Gamma = 0$). Ainsi, la condition d'existence d'ondes longitudinales impose que ce type d'ondes ne peut exister qu'à la fréquence $\omega = \omega_p$. Etant donné que le modèle de Drude suppose que l'ensemble de la densité d'électrons oscille en phase, cette onde longitudinale décrit un mouvement collectif du gaz d'électrons à la fréquence ω_p . Ce mouvement, appelé oscillation plasma ou plasmon de volume, ne peut pas être excité par des ondes électromagnétiques transverses et il faut avoir recours à des impacts de particules chargées telles que des électrons. Quand l'effet des collisions entre les électrons du gaz n'est pas négligeable, le facteur Γ n'est plus nul et sa présence dans les équations implique une décroissance exponentielle des amplitudes d'oscillations du plasmon de volume.

Dans le cas des ondes transverses, l'utilisation du modèle de Drude (1.84) avec $\Gamma = 0$ dans la relation de dispersion (1.42) conduit à

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = \frac{\omega^2 - \omega_p^2}{c^2}. \quad (1.85)$$

Cette équation donne un vecteur d'onde $\mathbf{k}$ purement imaginaire lorsque $\omega < \omega_p$, synonyme d'un milieu réfléchissant dans lequel l'onde ne peut se propager. Pour $\omega > \omega_p$, $\mathbf{k}$ est réel et l'onde peut se propager dans le milieu qui est alors transparent. Lorsque $\Gamma \neq 0$, le vecteur d'onde est une quantité complexe dont la partie réelle représente la propagation et la partie imaginaire la dissipation.

Modèle de Lorentz

Malgré sa simplicité, le modèle de Drude rend très bien compte des propriétés optiques des métaux idéaux pour lesquels les électrons sont libres de se déplacer. Pour un métal réel, les transitions interbandes apparaissant dans la gamme visible limitent son utilisation au domaine infra-rouge.

Une extension du modèle de Drude a été proposée par Lorentz afin de remédier à ce problème des transitions interbandes. La solution consiste à rajouter un terme de rappel à l'équation du mouvement de l'électron pour obtenir

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{r}(t)}{dt^2} + m_e \Gamma \frac{d\mathbf{r}(t)}{dt} + m_e \omega_0^2 \mathbf{r}(t) = -e\mathbf{E}(t), \quad (1.86)$$

et qui permet de décrire des électrons liés avec une certaine fréquence de résonance ω_0 . Suivant le même schéma de résolution que celui utilisé précédemment, on trouve la fonction diélectrique de Lorentz donnée par

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)}, \quad (1.87)$$

où ω_p est la fréquence plasmon. Plusieurs oscillateurs peuvent être ajoutés afin de rendre compte de transitions à des fréquences différentes.

Des modèles plus raffinés, faisant intervenir les concepts quantiques, permettent d'obtenir les valeurs des fonctions diélectriques à partir de calculs de structures électroniques mais leur discussion sort du cadre de cette thèse. Le lecteur intéressé pourra toutefois se tourner vers les références [6, 8]. Nous discuterons brièvement des effets quantiques sur les plasmons localisés à la section 1.6.

1.3 Diffusion, absorption et extinction par des nanoparticules

Approche phénoménologique de l'absorption

Supposons une onde transverse se propageant dans la direction $\mathbf{e}_z$ dans un milieu homogène non magnétique, vide de sources et d'indice de réfraction $n(\omega) = n_r(\omega) + in_i(\omega)$. Sa forme générale est

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0 e^{i(k_z z - \omega t)}, \quad (1.88)$$

et le vecteur d'onde doit satisfaire à la relation de dispersion (1.42), c'est-à-dire

$$k_z = \frac{\omega}{c} n(\omega) = k_0 (n_r(\omega) + in_i(\omega)). \quad (1.89)$$

En insérant cette expression dans l'équation précédente, on peut obtenir l'expression du profil de l'intensité, définie comme le module du vecteur de Poynting, en fonction de la distance z

$$I(z) = |\mathbf{S}(z, \omega)| = I_0 e^{-\alpha(\omega)z}, \quad (1.90)$$

qui est une loi de Beer-Lambert dans laquelle $I_0 = |\mathbf{E}_0|^2 / 2\mu_0 c$ et où α on introduit le coefficient d'absorption

$$\alpha(\omega) = 2n_i(\omega)k_0 = \frac{4\pi}{\lambda} n_i(\omega), \quad (1.91)$$

avec λ la longueur d'onde dans le vide.

Cette approche phénoménologique permet de montrer de manière assez simple que l'absorption d'une onde électromagnétique par un milieu est déterminée par la valeur de la partie imaginaire de son indice de réfraction. Ce résultat peut également être obtenu à partir du vecteur de Poynting (1.80).

Formulation générale de l'absorption et de la diffusion par une particule

Considérons une particule de forme et de taille arbitraires, caractérisée par une fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et illuminée par un champ transverse incident. Par interaction avec la particule, une certaine proportion de ce champ incident va être diffusée dans le milieu ambiant (milieu 1), supposé homogène et non absorbant, et une autre sera absorbée par la particule (milieu 2).

Notons respectivement $(\mathbf{E}_{\text{inc}}, \mathbf{H}_{\text{inc}})$, $(\mathbf{E}_{\text{dif}}, \mathbf{H}_{\text{dif}})$ et $(\mathbf{E}_2, \mathbf{H}_2)$ les champs incident, diffusé et interne. Le champ total $(\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1)$ dans le milieu ambiant est donné par la superposition des champs incidents et diffusés

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_{\text{inc}} + \mathbf{E}_{\text{dif}}, \quad (1.92)$$

$$\mathbf{H}_1 = \mathbf{H}_{\text{inc}} + \mathbf{H}_{\text{dif}}. \quad (1.93)$$

Dans l'espace des fréquences, les champs $(\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i)_{i=1,2}$ doivent être solutions des équations de Maxwell sans sources

$$\nabla \cdot \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (1.94)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{H}_i(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (1.95)$$

$$\nabla \times \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_0\mathbf{H}_i(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.96)$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_i(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon_i(\omega)\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.97)$$

avec le point $\mathbf{r}$ situé dans le milieu i correspondant. Ils doivent également satisfaire aux conditions limites

$$\mathbf{n}_{21} \times (\mathbf{E}_1 - \mathbf{E}_2) = 0, \quad (1.98)$$

$$\mathbf{n}_{21} \times (\mathbf{H}_1 - \mathbf{H}_2) = 0, \quad (1.99)$$

$$\mathbf{n}_{21} \cdot (\varepsilon_1 \mathbf{E}_1 - \varepsilon_2 \mathbf{E}_2) = 0, \quad (1.100)$$

$$\mathbf{n}_{21} \cdot (\mathbf{B}_1 - \mathbf{B}_2) = 0, \quad (1.101)$$

en tous points de la surface de la particule, ainsi qu'aux équations de Helmholtz

$$\nabla^2 \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, \omega) + k_i^2 \mathbf{E}_i(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (1.102)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H}_i(\mathbf{r}, \omega) + k_i^2 \mathbf{H}_i(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (1.103)$$

où $k_i = \sqrt{\varepsilon_i(\omega)}\omega/c$ en vertu de (1.42).

Si on entoure maintenant la particule par une sphère imaginaire de rayon r , le taux d'énergie absorbée par celle-ci est donné par

$$W_{\text{abs}} = - \oint_A \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{n}_{21} dA, \quad (1.104)$$

où $\mathbf{S}_2$ est le vecteur de Poynting (1.79) calculé dans le milieu ambiant

$$\mathbf{S}_2(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2} \Re \{ \mathbf{E}_2(\mathbf{r}, \omega) \times \mathbf{H}_2^*(\mathbf{r}, \omega) \}. \quad (1.105)$$

Puisque que, par hypothèse, le milieu ambiant est non absorbant, cela correspond exactement au taux d'absorption de la particule. De plus, le vecteur de Poynting peut se décomposer comme

$$\mathbf{S}_2 = \mathbf{S}_{\text{inc}} + \mathbf{S}_{\text{dif}} + \mathbf{S}_{\text{ext}}, \quad (1.106)$$

où les différentes composantes sont

$$\mathbf{S}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2} \Re \{ \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, \omega) \times \mathbf{H}_{\text{inc}}^*(\mathbf{r}, \omega) \}, \quad (1.107)$$

$$\mathbf{S}_{\text{dif}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2} \Re \{ \mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}, \omega) \times \mathbf{H}_{\text{dif}}^*(\mathbf{r}, \omega) \}, \quad (1.108)$$

$$\mathbf{S}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{2} \Re \{ \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, \omega) \times \mathbf{H}_{\text{dif}}^*(\mathbf{r}, \omega) + \mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}, \omega) \times \mathbf{H}_{\text{inc}}^*(\mathbf{r}, \omega) \}. \quad (1.109)$$

Les deux premières équations donnent respectivement les vecteurs de Poynting des champs incidents et diffusés. En ce qui concerne la troisième, elle possède des termes croisés qui trouvent leur origine dans l'interaction entre les champs sus-mentionnés. Ceci étant posé, il est maintenant possible de ré-écrire le taux d'absorption sous la forme d'une somme à 3 termes

$$W_{\text{abs}} = W_{\text{inc}} - W_{\text{dif}} + W_{\text{ext}}, \quad (1.110)$$

avec

$$W_{\text{inc}} = - \iint_A \mathbf{S}_{\text{inc}} \cdot \mathbf{n}_{21} dA, \quad (1.111)$$

$$W_{\text{dif}} = \iint_A \mathbf{S}_{\text{dif}} \cdot \mathbf{n}_{21} dA, \quad (1.112)$$

$$W_{\text{ext}} = - \iint_A \mathbf{S}_{\text{ext}} \cdot \mathbf{n}_{21} dA. \quad (1.113)$$

Remarquons l'absence du signe - dans la définition de W_{dif} , définition choisie afin que celui-ci soit strictement positif et que l'on puisse ainsi écrire le bilan du transfert d'énergie comme une soustraction entre l'énergie entrante et l'énergie sortante, moyennant le terme complémentaire W_{ext} .

Pour un milieu non absorbant, W_{inc} est strictement nul et l'on peut dès lors interpréter W_{ext} comme étant la somme des taux d'absorption et de diffusion d'énergie

$$W_{\text{ext}} = W_{\text{abs}} + W_{\text{dif}}, \quad (1.114)$$

quantité que l'on nomme extinction et qui caractérise la diminution de l'intensité de l'onde traversant l'objet considéré. En divisant l'équation précédente par l'intensité du faisceau incident

$I_{\text{inc}} = |\mathbf{E}_{\text{inc}}|^2 / 2\mu_0 c$, on obtient la relation entre les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{dif}}. \quad (1.115)$$

On peut également associer à chacun des processus une efficacité définie par

$$Q_{\text{ext}} = \frac{C_{\text{ext}}}{G}, \quad Q_{\text{abs}} = \frac{C_{\text{abs}}}{G}, \quad Q_{\text{dif}} = \frac{C_{\text{dif}}}{G}, \quad (1.116)$$

où G est la surface de la projection de la particule dans le plan perpendiculaire au faisceau incident.

Théorème optique

En théorie de la diffusion, il existe une importante relation, appelée théorème optique, qui stipule que la section efficace d'extinction est directement proportionnelle à la partie imaginaire de l'amplitude du champ lointain diffusé dans la direction d'incidence.

Pour démontrer cette relation, on considère la diffusion d'une onde plane incidente, polarisée selon $\mathbf{n}_{\text{pol}}$ et se propageant dans le vide dans la direction $\mathbf{n}_{\text{inc}}$

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, \omega) = E_0 e^{ik\mathbf{n}_{\text{inc}} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{n}_{\text{pol}}, \quad (1.117)$$

$$\mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{k}{\omega\mu_0} \mathbf{n}_{\text{inc}} \times \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, \omega). \quad (1.118)$$

avec $k = \omega/c$ et $\mathbf{n}_{\text{pol}} \cdot \mathbf{n}_{\text{inc}} = 0$. Si l'on se place en champ lointain ($kr \rightarrow \infty$), l'onde diffusée par l'objet est alors une onde sphérique de la forme

$$\mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}, \omega) = E_0 \frac{e^{ikr}}{r} \mathbf{f}(\mathbf{e}_r, \omega), \quad (1.119)$$

$$\mathbf{H}_{\text{dif}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{k}{\omega\mu_0} \mathbf{e}_r \times \mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.120)$$

où $\mathbf{f}(\mathbf{e}_r, \omega)$ est une fonction, appelée amplitude de diffusion, qui dépend de la direction dans laquelle l'onde est diffusée. Le vecteur $\mathbf{e}_r$ est un vecteur radial vérifiant $\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{f}(\mathbf{e}_r) = 0$ en vertu de la transversalité de l'onde diffusée. Lorsque $kr \rightarrow \infty$, il est également possible de ré-écrire le champ incident comme une combinaison d'ondes sphériques se propageant en sens opposé

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{2\pi i}{k} \left[\frac{e^{-ikr}}{r} \delta(\mathbf{e}_r + \mathbf{n}_{\text{inc}}) - \frac{e^{ikr}}{r} \delta(\mathbf{e}_r - \mathbf{n}_{\text{inc}}) \right] E_0 \mathbf{n}_{\text{pol}}, \quad (1.121)$$

expression qui découle de l'expansion d'une onde plane en ondes sphériques

$$e^{ikr\mathbf{n}_{\text{inc}} \cdot \mathbf{e}_r} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} i^l j_l(kr) \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\mathbf{e}_r) Y_{lm}(\mathbf{n}_{\text{inc}}), \quad (1.122)$$

pour laquelle $j_l(kr)$ est la fonction de Bessel sphérique de première espèce d'ordre l et $Y_{lm}(\mathbf{e}_r)$ sont les harmoniques sphériques pour lesquelles le vecteur unitaire est utilisé comme une notation

raccourcie pour les angles polaires et azimutaux des coordonnées sphériques habituelles (r, θ, ϕ) . Le passage à la forme (1.121) utilise la limite aux grands arguments de la fonction de Bessel

$$j_l(kr) \underset{kr \rightarrow \infty}{=} \frac{1}{kr} \sin\left(kr - l\frac{\pi}{2}\right) = \frac{i}{2k} \frac{e^{-ikr} i^l - e^{ikr} i^{-l}}{r}, \quad (1.123)$$

ainsi que la relation de complétude des harmoniques sphériques

$$\sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\mathbf{e}_r) Y_{lm}(\mathbf{n}_{\text{inc}}) = \delta(\mathbf{n}_{\text{inc}} - \mathbf{e}_r), \quad (1.124)$$

et la propriété de symétrie $Y_{lm}(-\mathbf{e}_r) = (-1)^l Y_{lm}(\mathbf{e}_r)$.

L'évaluation de la section efficace d'extinction se fait en intégrant le vecteur de Poynting (1.109) sur une sphère située en champ lointain, c'est-à-dire de rayon r suffisamment grand pour que l'approximation des ondes sphériques soit valide. En utilisant la forme des champs exposées ci-dessus, la section efficace d'extinction

$$C_{\text{ext}}(\omega) = 2\mu_0 c \frac{-\oint_A \mathbf{S}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \mathbf{e}_r dA}{|\mathbf{E}_0|^2}, \quad (1.125)$$

se réduit, tous calculs faits, à

$$C_{\text{ext}}(\omega) = \frac{4\pi}{k} \Im \left\{ \mathbf{n}_{\text{pol}}^* \cdot \mathbf{f}(\mathbf{n}_{\text{inc}}, \omega) \right\}, \quad (1.126)$$

dans laquelle $\Im$ désigne la partie imaginaire du terme entre accolades. Le théorème optique désigne cette relation qui, par hypothèse, n'est valable qu'en champ lointain, c'est-à-dire loin de la particule.

En utilisant les équations (1.80), (1.108), (1.119) et (1.120), on obtient de la même manière une expression en fonction de l'amplitude de diffusion pour la section efficace de diffusion en champ lointain

$$C_{\text{dif}}(\omega) = \oint_{4\pi} |\mathbf{f}(\mathbf{e}_r, \omega)|^2 d\Omega, \quad (1.127)$$

où l'intégration porte sur les 4π de la sphère d'angle solide $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$. L'absorption est finalement calculée comme la différence $C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{dif}}$.

La puissance de ces résultats réside dans le fait que toutes les sections efficaces peuvent être déterminée grâce à la seule connaissance de l'amplitude de diffusion $\mathbf{f}(\mathbf{e}_r, \omega)$, et ce, quelque soit la particule considérée. Bien entendu, cette fonction sera dépendante de la particule et tout le jeu consiste alors à déterminer cette fonction pour obtenir les propriétés optiques de la particule. En pratique, elle peut s'obtenir analytiquement pour des systèmes simples (tels des sphères ou des dipôles) mais il faudra recourir à l'outil informatique pour des géométries plus complexes.

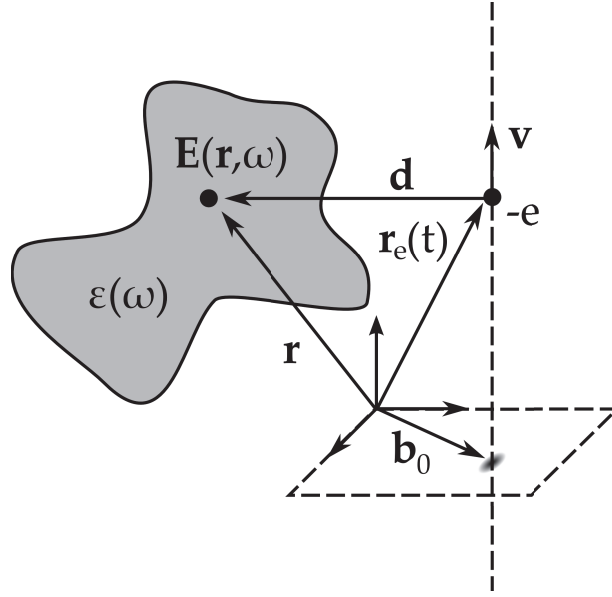


FIGURE 1.4 – Illustration d'un électron rapide se déplaçant sur une trajectoire rectiligne et interagissant avec une particule.

1.4 Interaction d'électrons rapides avec des particules

Perte d'énergie d'électrons

Dans une expérience de mesure du spectre de pertes d'énergie d'électrons (EELS), un microscope électronique à transmission est utilisé pour envoyer des électrons près d'une particule dont on veut sonder les propriétés. Par rétro-action de la particule sur le faisceau d'électrons, ceux-ci sont freinés et la mesure du spectre de pertes d'énergie donnent des informations caractéristiques de la particule. La faiblesse des variations d'énergie cinétique des électrons, de l'ordre de quelques eV pour une énergie incidente avoisinant la centaine de keV, ainsi que la largeur de focalisation de l'ordre du nanomètre, nous permettent de décrire le faisceau comme un ensemble d'électrons ponctuels se déplaçant le long d'une trajectoire rectiligne uniforme.

Plus formellement, supposons la présence d'une particule homogène de fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et celle d'un électron se déplaçant dans le vide, à la vitesse $\mathbf{v} = v\mathbf{e}_z$, selon une trajectoire $\mathbf{r}_e(t) = \mathbf{b}_0 + \mathbf{v}t$ où $\mathbf{b}_0$ est le paramètre d'impact dans le plan xOy (fig. 1.4).

A cet électron en mouvement correspond des densités de charge et de courant

$$\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = -e\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_e(t)), \quad (1.128)$$

$$\mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}, \quad (1.129)$$

dont les transformées de Fourier temporelles sont ²

$$\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{e}{v} \delta(\mathbf{b} - \mathbf{b}_0) e^{\frac{i\omega z}{v}}, \quad (1.131)$$

$$\mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{v}, \quad (1.132)$$

où e est la valeur absolue de la charge de l'électron et où la notation en coordonnées cylindriques $\mathbf{r} = (\mathbf{b}, z)$ est utilisée. En vertu de (1.59) et (1.63), le champ électrique associé à cette densité de courant est

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{e\omega}{2\pi\epsilon_0\gamma v^2} e^{\frac{i\omega z}{v}} \left[\frac{i}{\gamma} K_0\left(\frac{\omega d}{\gamma v}\right) \mathbf{e}_z - K_1\left(\frac{\omega d}{\gamma v}\right) \frac{\mathbf{d}}{d} \right], \quad (1.133)$$

avec K_m la fonction de Bessel modifiée d'ordre m , $\mathbf{d} = \mathbf{b} - \mathbf{b}_0$ et $d = |\mathbf{d}|$, la distance dans le plan xOy entre l'électron et le point d'observation. Le facteur de contraction de Lorentz $\gamma = \sqrt{1 - (v/c)^2}$ a été introduit afin de tenir compte de la correction relativiste qui apparaît lorsque l'électron est très rapide (pour un électron de 100 keV, on a $v/c \simeq 0.51$ et $\gamma \simeq 0.86$). L'expression (1.133) permet de remarquer que le champ d'un électron en mouvement possède aussi bien une composante longitudinale ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{v}$) que transverse ($\mathbf{E} \perp \mathbf{v}$) et c'est pourquoi ceux-ci sont de bons candidats pour sonder les plasmons de volume.

Par interaction avec le champ électrique de l'électron, la particule va se polariser et le champ électrique induit va, à son tour, agir sur l'électron et le freiner. La quantité d'énergie ainsi perdue par l'électron est donnée par l'opposé du travail de ce champ le long de la trajectoire de l'électron et sera fonction du paramètre d'impact $\mathbf{b}_0$, on a donc

$$\Delta E_{\text{EEL}}(\mathbf{b}_0) = e \int_{-\infty}^{+\infty} dt \mathbf{E}_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), t] \cdot \mathbf{v}. \quad (1.134)$$

Une expression plus utile est obtenue en passant dans l'espace des fréquences et est

$$\Delta E_{\text{EEL}}(\mathbf{b}_0) = \frac{e}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), \omega] e^{-i\omega t}, \quad (1.135)$$

qui, en utilisant $\mathbf{E}_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), -\omega] = \mathbf{E}_{\text{ind}}^*[\mathbf{r}_e(t), \omega]$ et $z + z^* = 2\Re\{z\}$, peut se mettre sous la forme

$$\Delta E_{\text{EEL}}(\mathbf{b}_0) = \frac{e}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_0^{+\infty} d\omega \Re\left\{ \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), \omega] e^{-i\omega t} \right\}. \quad (1.136)$$

Si l'on définit $\Gamma_{\text{EEL}}(\mathbf{b}_0, \omega)$ comme étant la probabilité de perdre un quantum d'énergie à la fréquence ω , on a

$$\Gamma_{\text{EEL}}(\mathbf{b}_0, \omega) = \frac{e}{\pi\hbar^2\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \Re\left\{ \mathbf{v} \cdot \mathbf{E}_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), \omega] e^{-i\omega t} \right\}, \quad (1.137)$$

2. On a utilisé la relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \delta(g(x)) = \sum_{x_k \in \{x_k | g(x_k)=0\}} \frac{f(x_k)}{|g'(x_k)|}. \quad (1.130)$$

et on peut ré-écrire la perte d'énergie sous la forme intégrale

$$\Delta E_{\text{EEL}}(\mathbf{b}_0) = \int_0^{+\infty} d(\hbar\omega) \hbar\omega \Gamma_{\text{EEL}}(\mathbf{b}_0, \omega), \quad (1.138)$$

qui est une somme sur toutes les énergies avec comme facteur de pondération la probabilité de perte.

Limite électrostatique

Il est intéressant de regarder l'expression de la perte d'énergie dans le cas où l'on s'approche de la limite électrostatique ($kr \rightarrow 0$). Cela nous sera utile lorsque nous étudierons la perte d'énergie due à un dipôle.

A la limite électrostatique, le champ induit découle d'un potentiel scalaire $\phi_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega)$ et s'écrit

$$\mathbf{E}_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), \omega] = -\nabla \phi_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), \omega], \quad (1.139)$$

et, en insérant dans l'équation (1.137), on obtient

$$\Gamma(\mathbf{b}_0, \omega) = \frac{-ev}{\pi \hbar^2 \omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \Re \left\{ \frac{\partial}{\partial z} (\phi_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), \omega]) e^{-i\omega t} \right\}. \quad (1.140)$$

On peut ensuite utiliser la transformée de Fourier spatiale selon z

$$\phi_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), \omega] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z \phi_{\text{ind}}[\mathbf{b}_0, k_z, \omega] e^{ik_z z}, \quad (1.141)$$

et l'introduire dans l'équation précédente, ce qui mène à

$$\Gamma(\mathbf{b}_0, \omega) = \frac{-ev}{2\pi^2 \hbar^2 \omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \int_{-\infty}^{+\infty} dk_z \Im \left\{ \phi_{\text{ind}}[\mathbf{b}_0, k_z, \omega] k_z e^{i(k_z z - \omega t)} \right\}. \quad (1.142)$$

L'intégrale sur le temps peut être effectuée sachant que $z = vt$ et donne

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i(k_z z - \omega t)} = -2\pi \delta(\omega - k_z v). \quad (1.143)$$

On procède ensuite à l'intégration sur k_z grâce à la propriété (1.130) de la delta de Dirac et l'expression finale est

$$\Gamma(\mathbf{b}_0, \omega) = \frac{e}{\pi \hbar^2 v} \Im \left\{ \phi_{\text{ind}} \left[\mathbf{b}_0, k_z = \frac{\omega}{v}, \omega \right] \right\}, \quad (1.144)$$

qui exprime la perte d'énergie en fonction de la transformée de Fourier du potentiel induit.

Cathodoluminescence

La cathodoluminescence (CL) est le phénomène physique par lequel une particule excitée par un faisceau d'électrons convertit l'énergie perdue par ces électrons sous forme d'un rayonnement

de photons. Mathématiquement, l'énergie totale émise sous forme de photons est obtenue en intégrant, sur l'ensemble du spectre, le vecteur de Poynting du champ diffusé dans toutes les directions. Dans la limite du champ lointain ($kr \rightarrow \infty$), les champs diffusés ont la forme (1.119) et (1.120) et on peut utiliser (1.80) comme expression pour le vecteur de Poynting. L'énergie radiée peut ainsi être écrite comme

$$\Delta E_{\text{CL}}(\mathbf{b}_0) = \int_0^{+\infty} d(\hbar\omega) \hbar\omega \Gamma_{\text{CL}}(\mathbf{b}_0, \omega) \quad (1.145)$$

où $\Gamma_{\text{CL}}(\mathbf{b}_0, \omega)$, qui traduit la probabilité d'émettre un photon d'énergie $\hbar\omega$, est donné par

$$\Gamma_{\text{CL}}(\mathbf{b}_0, \omega) = \frac{1}{2\mu_0 c \hbar^2 \omega} \oint_{4\pi} |\mathbf{f}(\mathbf{e}_r, \omega)|^2 d\Omega, \quad (1.146)$$

et l'on remarque le lien direct avec la section efficace de diffusion (1.127).

1.5 Plasmons de surface

Plasmon-polariton de surface

Outre les ondes longitudinales introduites précédemment dans le cas des plasmons de volume, il existe une autre classe de plasmons. Ces derniers sont des ondes transverses qui se déplacent à l'interface entre un milieu diélectrique et un métal et qui restent confinées dans les directions perpendiculaires à celle-ci. Pour ces raisons, ces excitations électromagnétiques de surface sont appelées plasmon-polaritons de surface.

Le cas le plus simple permettant d'introduire ce nouveau type d'excitation est celui d'une interface plane dans le plan xOy entre deux milieux infinis, non magnétiques, vides de sources et de fonctions diélectriques ε_1 ($z < 0$) et ε_2 ($z > 0$). Etant donné que nous voulons que l'onde se propage parallèlement à ce plan, disons dans la direction $\mathbf{e}_x$, le champ électrique doit être perpendiculaire à celui-ci. Sous ces conditions, la forme du champ la plus générale qui est solution des équations d'onde (1.102) et (1.103) est

$$\mathbf{E}_i(x, z) = (E_{ix}, 0, E_{iz}) e^{-k_{iz}|z|} e^{i(q_{ix}x - \omega t)}, \quad (1.147)$$

$$\mathbf{B}_i(x, z) = (0, B_{iy}, 0) e^{-k_{iz}|z|} e^{i(q_{ix}x - \omega t)}, \quad (1.148)$$

où le vecteur d'onde dans le milieu $i = 1, 2$ est de la forme $\mathbf{k}_i = (q_{ix}, 0, ik_{iz})$, ce qui correspond à une onde propagative selon $\mathbf{e}_x$ et évanescence selon $\mathbf{e}_z$, et dont la norme est

$$k_i^2 = q_{ix}^2 - k_{iz}^2 = \varepsilon_i \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (1.149)$$

L'application de la condition (1.12), portant sur les composantes tangentielles du champ électrique, mène à $E_{1x} = E_{2x} = E_x$ et $q_{1x} = q_{2x} = q$. En vertu de l'équation (1.24) avec $\mathbf{J}_{\text{ext}} = 0$, les composantes

tangentiels des champs sont liées par

$$ik_{1z}B_{1y} = -\frac{\omega}{c}\varepsilon_1 E_x, \quad (1.150)$$

$$ik_{2z}B_{2y} = \frac{\omega}{c}\varepsilon_2 E_x, \quad (1.151)$$

et la condition de continuité (1.13) implique $B_{1y} = B_{2y}$, ce qui impose la relation

$$\frac{k_{1z}}{k_{2z}} = -\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}. \quad (1.152)$$

Par insertion de (1.149) dans cette dernière équation, on obtient la relation de dispersion des plasmon-polaritons de surface

$$q = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \frac{\omega}{c}. \quad (1.153)$$

Les composantes q et k_{iz} des vecteurs d'onde devant être réelles et positives pour garantir l'existence d'un plasmon-polariton de surface, les fonctions diélectriques doivent satisfaire les conditions

$$\varepsilon_1 \varepsilon_2 < 0, \quad (1.154)$$

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 < 0, \quad (1.155)$$

ce qui implique qu'un plasmon-polariton de surface ne peut exister qu'à l'interface d'un milieu diélectrique et d'un milieu conducteur.

Comme cas d'école, prenons celui d'une interface entre un métal parfait, décrit par une fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ de type Drude (1.84) avec $\Gamma = 0$, et de l'air ($\varepsilon_2 = 1$). Des plasmon-polaritons pourront exister à l'interface aux fréquences vérifiant la condition

$$\omega < \omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}, \quad (1.156)$$

pour lesquelles la partie propagative du vecteur d'onde est

$$q(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\omega_p^2 - \omega^2}{\omega_p^2 - 2\omega^2}}, \quad (1.157)$$

et l'on remarque qu'elle sera toujours supérieure à $k_0 = \omega/c$, la constante de propagation de la lumière dans le vide. A la limite lorsque $\omega \rightarrow \omega_s$, $q(\omega) \rightarrow +\infty$ et l'onde de surface acquiert un caractère électrostatique et stationnaire. Pour ces raisons, ce mode d'excitation est appelé plasmon de surface.

Remarquons que, de manière générale, les conditions (1.154) et (1.155) portées dans l'équation (1.153) donnent un vecteur d'onde $q > k_0$, ce qui signifie qu'une onde électromagnétique incidente à l'interface ne pourra jamais exciter un plasmon-polariton de surface. Cependant, il existe diverses méthodes qui permettent d'outrepasser cette restriction et ainsi autoriser le couplage entre lumière

et plasmon-polariton de surface. Les 3 principales sont :

- l'excitation par impact de particules ;
- le couplage par prisme, qui utilise la réflexion totale interne pour transmettre à l'interface une onde évanescente dont le vecteur d'onde parallèle est augmenté par l'indice de réfraction du prisme ;
- le couplage par réseau, qui permet de transférer au vecteur d'onde parallèle incident une quantité entière de fois le vecteur du réseau réciproque.

Plasmon de surface localisé

La troisième grande classe d'excitation collective est celle des plasmons de surface localisés. Ces modes apparaissent naturellement lorsque l'on s'intéresse aux propriétés de diffusion et d'absorption de nanoparticules métalliques excitées par un champ électrique oscillant. Sous l'effet de celui-ci, le nuage électronique se déplace et, en raison du confinement de l'interface, une force de rappel d'origine coulombienne tend à ramener celui-ci à la position d'équilibre. A certaines fréquences, ce phénomène devient résonant et ces résonances sont appelées plasmons localisés en raison de leur caractère non propagatif. Contrairement aux plasmon-polaritons, les plasmons localisés peuvent se coupler directement avec de la lumière pour autant que le moment dipolaire qui lui est associé n'est pas nul. Dans le cas contraire, il est nécessaire d'avoir recours à d'autres méthodes d'excitation dont notamment celle par faisceau d'électron.

L'approche la plus élémentaire qui permet d'introduire ce concept est celle de la diffusion d'une sphère métallique de fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, plongée dans un milieu diélectrique homogène et non absorbant de fonction ε_m et excitée par un champ incident dont la longueur d'onde λ est beaucoup plus grande que le rayon a de la sphère. On peut dès lors utiliser l'approximation électrostatique, consistant à résoudre l'équation de Laplace (1.52), pour déterminer la forme des champs à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. En coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) , la solution générale à l'équation de Laplace est de la forme

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \left(A_{l,m} r^l + B_{l,m} r^{-(l+1)} \right) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.158)$$

où $A_{l,m}$ et $B_{l,m}$ sont des coefficients d'expansion et $Y_{lm}(\theta, \phi)$ les harmoniques sphériques d'ordre (l, m) . Supposons maintenant le champ incident constant et orienté selon $\mathbf{e}_z$, i.e. $\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{e}_z$. En raison de la symétrie azimutale du problème et du caractère fini du potentiel à l'origine, les potentiels à l'intérieur Φ_{int} et à l'extérieur Φ_{ext} s'écrivent

$$\Phi_{\text{int}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{+\infty} \left(A_l r^l \right) P_l(\cos \theta), \quad (1.159)$$

$$\Phi_{\text{ext}}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{+\infty} \left(B_l r^l + C_l r^{-(l+1)} \right) P_l(\cos \theta), \quad (1.160)$$

et les coefficients d'expansion peuvent être déterminés par l'application des conditions aux limites

du champ électrique $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ à la surface de la sphère. Sachant que $\Phi_{\text{ext}}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta$ lorsque $r \rightarrow +\infty$, on a $B_l = 0$ pour $l \neq 1$ et $B_1 = -E_0$. La condition (1.12) demande la continuité de la composante tangentielle, c'est-à-dire

$$\left. \frac{\partial \Phi_{\text{int}}}{\partial \theta} \right|_{r=a} = \left. \frac{\partial \Phi_{\text{ext}}}{\partial \theta} \right|_{r=a}, \quad (1.161)$$

tandis que (1.14) exige la continuité de la composante perpendiculaire

$$\varepsilon \left. \frac{\partial \Phi_{\text{int}}}{\partial r} \right|_{r=a} = \varepsilon_m \left. \frac{\partial \Phi_{\text{ext}}}{\partial r} \right|_{r=a}. \quad (1.162)$$

L'application de ces conditions mènent finalement à

$$A_l a^l = B_l a^l \delta_{l1} + C_l a^{-(l+1)}, \quad (1.163)$$

$$l A_l a^{l-1} \varepsilon = l B_l a^{l-1} \varepsilon_m \delta_{l1} - (l+1) C_l a^{-(l+2)} \varepsilon_m, \quad (1.164)$$

ce qui se synthétise en la condition

$$\varepsilon = -\frac{(l+1)}{l} \varepsilon_m, \quad (1.165)$$

lorsque $l \neq 1$. Etant donné le caractère électrostatique du problème, on peut se limiter au développement au premier ordre (approximation dipolaire) et les potentiels s'écrivent alors

$$\Phi_{\text{int}}(r, \theta) = -\left(\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) E_0 r \cos \theta, \quad (1.166)$$

$$\Phi_{\text{ext}}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) E_0 \frac{a^3}{r^2} \cos \theta, \quad (1.167)$$

et correspondent à un champ constant

$$\mathbf{E}_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) \mathbf{E}_0, \quad (1.168)$$

à l'intérieur de la sphère et à une somme du champ appliqué et d'un champ diffusé, d'origine dipolaire, à l'extérieur de la sphère, c'est-à-dire $\mathbf{E}_{\text{ext}} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{\text{dif}}$ avec

$$\mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}) = \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3}, \quad (1.169)$$

où $\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m\alpha\mathbf{E}_0$ avec la polarisabilité donnée par

$$\alpha = 4\pi a^3 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right). \quad (1.170)$$

Cette équation exprime la polarisabilité macroscopique d'une sphère en fonction de sa fonction diélectrique macroscopique. De par sa forme, elle rappelle la relation de Clausius-Mossotti qui, elle, relie la polarisabilité microscopique à la fonction diélectrique macroscopique du matériau.

L'analyse faite jusqu'ici s'est restreinte à la réponse électrostatique d'une sphère métallique plongée dans un champ uniforme. Elle a permis de montrer que cette réponse peut être entièrement décrite par l'introduction d'un dipôle induit à l'endroit de la sphère. Etant intéressés par les propriétés de diffusion, il faut que le dipôle puisse rayonner. Pour cela, supposons maintenant que le champ incident possède une dépendance harmonique dans le temps, c'est-à-dire $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}$. Par conséquent, le dipôle induit possède également cette dépendance et s'écrit $\mathbf{p}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{p}(\mathbf{r}, \omega) e^{-i\omega t}$ avec

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha(\omega) \mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega), \quad (1.171)$$

où, maintenant, on tient compte de la dépendance en fréquence de la polarisabilité.

On observe que les champs internes et externes atteignent leur amplitude maximale lorsque $\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m \rightarrow 0$, condition qui, lorsque la partie imaginaire varie lentement, se simplifie en $\Re[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m$, c'est la condition de Fröhlich. Pour un métal parfait plongé dans l'air et ayant une fonction de Drude du type (1.84) avec $\Gamma = 0$, cette condition est remplie à la fréquence $\omega_1 = \omega_p/\sqrt{3}$. Les sections efficaces d'absorption et de diffusion étant respectivement liées aux champs interne et diffusé, il y a une exaltation de celles-ci, et donc résonance, à cette fréquence et le mode correspondant est appelé plasmon localisé dipolaire.

Plus précisément, un dipôle ponctuel oscillant situé en $\mathbf{r}_0$ possède une densité de courant $\mathbf{J}_{\text{dip}}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \mathbf{p}(\mathbf{r}, \omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0)$ et le champ électrique associé, donné par (1.59), s'écrit

$$\mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{k^2}{\varepsilon_0} \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0, \omega) \mathbf{p}(\mathbf{r}_0, \omega), \quad (1.172)$$

et sa forme explicite est

$$\mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{e^{ikR}}{R} \left\{ k^2 [\bar{\mathbf{I}} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n}] - \left(\frac{1-ik}{R^2} \right) [\bar{\mathbf{I}} - 3\mathbf{n} \otimes \mathbf{n}] \right\} \mathbf{p}(\mathbf{r}_0, \omega), \quad (1.173)$$

où $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_0$ et $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$. Dans la limite de champ lointain ($kR \rightarrow +\infty$), cette expression se simplifie en

$$\mathbf{E}_{\text{dip}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{k^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{e^{ikR}}{R} [(\mathbf{n} \times \mathbf{p}(\mathbf{r}_0, \omega)) \times \mathbf{n}], \quad (1.174)$$

et on peut utiliser les approximations $R = r - \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_0$ et $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ pour ramener ce champ sous la forme (1.119) avec

$$\mathbf{f}(\mathbf{n}, \omega) = \frac{k^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{E}_0|} e^{-ik\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_0} [(\mathbf{n} \times \mathbf{p}(\mathbf{r}_0, \omega)) \times \mathbf{n}]. \quad (1.175)$$

Ceci permet d'utiliser (1.126) et (1.127) pour obtenir les expressions suivantes des sections efficaces

$$C_{\text{dif}}(\omega) = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha(\omega)|^2, \quad (1.176)$$

$$C_{\text{abs}}(\omega) \simeq C_{\text{ext}}(\omega) = k\Im\{\alpha(\omega)\}, \quad (1.177)$$

qui montrent que ces dernières sont maximales à la condition de Fröhlich. Observons que pour les petites particules ($ka \lll 1$), l'absorption est largement dominante et sera donc pratiquement égale à l'extinction.

La condition de Fröhlich donne ainsi le critère de résonance dipolaire d'une particule dans l'approximation quasi-statique, c'est-à-dire pour un champ excitateur oscillant tel que $ka \lll 1$. Dans ce cas, la réponse de la particule est décrite par un dipôle oscillant et est indépendante de la géométrie de celle-ci. Remarquons également que la condition de Fröhlich est dépendante de l'environnement de la particule (ε_m) et qu'il est ainsi possible de modifier la position fréquentielle de la résonance plasmon dipolaire via ce paramètre. En effet, une augmentation de ε_m aura pour effet de déplacer la fréquence plasmon dipolaire vers le rouge, c'est-à-dire vers les plus faibles énergies.

En plus de la résonance dipolaire, il existe des modes d'ordres supérieurs ($l > 1$) qui apparaissent aux fréquences qui vérifient la condition (1.165), c'est-à-dire

$$\omega_l = \sqrt{\frac{l}{l + (l + 1)\varepsilon_m}} \omega_p, \quad (1.178)$$

dans le cas d'un métal de Drude avec amortissement nul. Ces modes d'ordres supérieurs apparaissent donc à des énergies plus élevées que la résonance dipolaire et se confondent à la fréquence de Fröhlich $\omega_F = \omega_p / \sqrt{2\varepsilon_m}$ à la limite $l \rightarrow +\infty$.

Lorsque la taille de la particule devient comparable à la longueur d'onde du champ incident, l'approximation quasi-statique n'est plus valable. Pour déterminer l'énergie à laquelle les modes de résonances apparaissent, il est alors nécessaire de résoudre les équations de Maxwell pour la particule considérée. Cela peut se faire de manière analytique pour des sphères ou des cylindres mais des géométries plus complexes demandent d'utiliser des approches numériques. Nous reviendrons en détails sur celles-ci au chapitre 2. En conséquence du caractère électrodynamique du problème, le critère de Fröhlich n'est plus valable et les modes de résonances sont dépendants de la géométrie, de la composition et de l'environnement de la particule.

1.6 Effets quantiques, non-localité et plasmons

Pour des particules suffisamment grandes, c'est-à-dire dont la dimension caractéristique est supérieure à 10 nm, on peut utiliser sans problème de validité l'électromagnétisme de Maxwell et la fonction diélectrique locale macroscopique du matériau pour obtenir les propriétés optiques de ces particules. Cependant, lorsque cette dimension caractéristique est inférieure à 10 nm, des effets quantiques apparaissent en raison du confinement des électrons. Le mouvement de ceux-ci est perturbé par la présence de la surface de la particule et l'utilisation d'une fonction diélectrique macroscopique devient dès lors insuffisante pour décrire les effets quantiques sur les plasmons localisés. En particulier, il a été observé que les modes plasmons se décalent vers les plus hautes énergies et qu'ils deviennent plus large à mesure que la taille diminue [9, 10]. Pour rendre compte de ces observations, différentes approches ont été proposées. On distingue ainsi les approches

classiques avec correction des approches purement quantiques.

Parmi les approches classiques, la plus simple est celle qui consiste à ajouter dans la fonction diélectrique locale un facteur d'amortissement inversement proportionnel à la taille caractéristique de la particule pour tenir compte des collisions des électrons avec la surface [11]. D'autres modèles locaux ont été proposés. Il y a notamment celui dans lequel on suppose que le nuage électronique se situe dans un puit quantique infini borné par la surface de la particule. Ce modèle permet de calculer le spectre des états discrets et d'ensuite construire la fonction diélectrique de la particule à partir d'une somme sur toutes les transitions électroniques pondérées par les forces d'oscillateurs [9].

Malgré les améliorations qu'ils apportent, ces modèles locaux restent insuffisants et une description plus précise est obtenue grâce à l'utilisation d'une fonction diélectrique non-locale $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ et d'un modèle hydrodynamique [12–16]. Dans celui-ci, les perturbations produites par le champ électromagnétique extérieur sur les électrons de conduction sont décrites par les densités de courant et de charges induits évoluant dans un gaz d'électrons non perturbé. Le mouvement des électrons de conduction est alors gouverné par les équations de Navier-Stokes qui contiennent des termes non-locaux en raison de la présence de la fonction $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$. Différentes approches ont été proposées pour déterminer cette fonction. On peut notamment citer la procédure consistant à rajouter un terme d'amortissement proportionnel à $\mathbf{k}$ [17] ou encore celle consistant soustraire la fonction diélectrique de Drude et à ajouter la fonction diélectrique de Mermin à la fonction diélectrique locale, mesurée expérimentalement [18]. Mentionnons finalement l'approche proposée par Luo et ses collaborateurs qui consiste à remplacer le métal non-local par un métal local sur lequel est déposé une couche diélectrique [19].

Les calculs purement quantiques peuvent être réalisés grâce à la méthode *ab initio* de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) [20]. Celle-ci permet de déterminer l'ensemble des états excités de la particule et d'en déduire la fonction de réponse à partir de laquelle on peut calculer le spectre optique. Cette approche a beaucoup été utilisée pour étudier l'influence des effets quantiques (principalement l'effet tunnel) qui apparaissent lorsque deux particules sont très proches l'une de l'autre [21–24]. Ces systèmes fortement couplés ont également été étudié par le modèle hydrodynamique [25,26] et une étude comparative avec les résultats obtenus par TDDFT a révélé que des différences notables apparaissent dans les spectres optiques, remettant en doute la validité du modèle hydrodynamique dans le cas de particules fortement couplées [27].

Un traitement quantique *ab initio* des systèmes contenant de grandes particules demande d'énormes ressources de calcul en raison du nombre gigantesque d'atomes. C'est pourquoi des chercheurs se sont penchés sur le développement de modèles simples permettant de décrire l'effet tunnel entre deux particules très proches. L'un d'eux consiste à décrire les particules par leurs fonctions diélectriques locales et à considérer la présence d'un canal métallique fictif qui connecte les deux particules [28]. Ce canal fictif, supposé cylindrique et paramétrisé par son rayon, est modélisé par une fonction diélectrique locale dépendante de la distance entre les particules.

Finalement, des travaux récents ont été réalisés sur des calculs quantiques d'aggrégats ordonnés de particules d'argents sub-nanométriques [29]. L'approche proposée construit l'hamiltonien

du système total à partir des états électroniques des particules individuelles obtenus par TDDFT et calcule l'évolution de l'aggrégat sous l'effet d'un champ extérieur grâce à l'équation de Schrödinger dépendante du temps.

1.7 Conclusions

Ce chapitre a permis d'introduire les concepts qui seront manipulés dans ce manuscrit de thèse et d'établir les relations fondamentales des phénomènes d'interaction entre lumière et nanoparticules. En particulier, nous avons abordé la diffusion et l'absorption d'ondes électromagnétiques par des nanoparticules ainsi que l'interaction entre ces dernières et un faisceau d'électrons rapides. Nous avons également dérivé des modèles simples pour la fonction diélectrique, quantité qui gouverne les propriétés de réponse des matériaux. Ensuite, les notions de plasmon de volume, de plasmon de surface et de plasmon localisé ont été exposées. Nous avons ainsi pu montrer l'existence de résonances dans le spectre des propriétés optiques des nanoparticules métalliques dont l'origine est expliquée par les excitations collectives des électrons de conduction, c'est-à-dire les plasmons. Finalement, les effets quantiques apparaissant sur les plasmons localisés des particules très petites et des particules fortement couplées ont été brièvement discutés.

Chapitre 2

Approches numériques

L'objectif de ce chapitre est de donner un exposé assez succinct des différentes méthodes numériques de résolution des équations de Maxwell utilisées pour l'étude des propriétés de réponse de nanoparticules métalliques. Une très bonne revue sur ce sujet a été écrite par Kahnert [30] et celui-ci fait également l'objet de quelques chapitres du livre édité par Mischenko [31].

2.1 Théorie de Mie généralisée et matrices de transition

Une solution analytique au problème de la diffusion et de l'absorption par une particule sphérique homogène de taille arbitraire a été apportée par Gustav Mie en 1908 [32]. Comme nous allons le voir, celle-ci permet d'exprimer les champs internes et externes comme une série infinie d'ondes sphériques vectorielles. En plus des sphères homogènes, la solution de Mie permet également de traiter des sphères avec des multicouches de matériaux différents ou encore des particules possédant une symétrie de révolution tels des cylindres homogènes ou multicouches. Aujourd'hui encore, la théorie de Mie est un outil utilisé de manière intensive pour étudier les propriétés optiques de ce type de particules et elle fait l'objet de nombreux ouvrages dont les plus importants sont [4, 6, 33].

En 1971, Peter Waterman [34, 35] généralise la solution de Mie pour des particules homogènes de formes arbitraires et c'est dans les années 70 que Peterson et Ström [36–38] introduiront, sur base des travaux de Waterman, un cadre formel permettant de traiter des problèmes de diffusions multiples d'ondes tant électromagnétiques qu'élastiques et acoustiques. D'abord appliquée à des ensembles de sphères [36, 39–42], cette nouvelle approche, appelée méthode des matrices de transition ou théorie de Mie généralisée, se révélera également utile, sous certaines conditions, pour des systèmes de particules de formes arbitraires. Les ouvrages classiques sur le sujet sont [5, 6, 43, 44].

Matrices de transition

Supposons la présence d'une particule homogène de forme arbitraire à l'origine d'un système de coordonnées dans un milieu non absorbant et vide de sources. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la résolution du problème de diffusion et d'absorption d'une onde incidente par cette

particule requiert de résoudre les équations (1.102) et (1.103). L'idée de base des matrices de transitions, qui est également l'idée de base de la solution de Mie, est de ramener ces équations sous la forme d'une équation d'onde scalaire et d'écrire les champs en fonction des solutions de cette équation.

Pour ce faire, remarquons que les champs électrique et magnétique sont liés entre eux par les équations de Maxwell (1.94) à (1.97). Nous cherchons ainsi des solutions de l'équation de Helmholtz homogène dont la divergence est nulle et qui sont liées entre elles par un rotationnel. Soit les vecteurs

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi), \quad (2.1)$$

$$\mathbf{N} = \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{M}, \quad (2.2)$$

où $\mathbf{r}$ est un vecteur position et ψ une fonction scalaire. On peut montrer que

$$\nabla \cdot \mathbf{M} = 0, \quad (2.3)$$

$$\Delta \mathbf{M} + k^2 \mathbf{M} = \nabla \times [\mathbf{r} (\Delta \psi + k^2 \psi)], \quad (2.4)$$

et cette dernière expression sera nulle à la condition que ψ vérifie

$$\Delta \psi + k^2 \psi = 0. \quad (2.5)$$

De plus, on a

$$\Delta \mathbf{N} + k^2 \mathbf{N} = 0, \quad (2.6)$$

$$\nabla \times \mathbf{N} = k \mathbf{M}, \quad (2.7)$$

et les vecteurs $\mathbf{M}$ et $\mathbf{N}$, appelés harmoniques vectorielles, ont ainsi toutes les propriétés requises pour décrire les champs électrique et magnétique. Par ailleurs, on remarque que la fonction génératrice ψ doit être solution de l'équation de Helmholtz homogène. En coordonnées sphériques, celle-ci admet deux types de solutions générales de la forme

$$\text{Rg} \psi_{lm}(k\mathbf{r}) = j_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.8)$$

$$\psi_{lm}(k\mathbf{r}) = h_l(kr) Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.9)$$

qui sont respectivement régulière (Rg) et irrégulière à l'origine. Les fonctions radiales $j_l(kr)$ et $h_l(kr)$ sont les fonctions de Bessel sphériques de première espèce et de Hankel sphériques et les $Y_{lm}(\theta, \phi)$ sont les harmoniques sphériques. On introduit ensuite les ondes sphériques vectorielles

définies par

$$\text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \nabla \times (\mathbf{r} \text{Rg}\psi_{lm}), \quad \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}) = \frac{1}{k} \nabla \times \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}, \quad (2.10)$$

$$\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{l(l+1)}} \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{lm}), \quad \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}) = \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{M}_{lm}, \quad (2.11)$$

qui, en introduisant l'opérateur moment cinétique $\mathbf{L} = -i\mathbf{r} \times \nabla$ et les harmoniques sphériques vectorielles

$$\mathbf{Y}_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{i\sqrt{l(l+1)}} \mathbf{L} Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.12)$$

$$\mathbf{Z}_{lm}(\theta, \phi) = \nabla \times \mathbf{Y}_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.13)$$

s'écrivent

$$\text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) = j_l(kr) \mathbf{Y}_{lm}(\theta, \phi), \quad \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}) = j_l(kr) \mathbf{Z}_{lm}(\theta, \phi), \quad (2.14)$$

$$\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) = h_l(kr) \mathbf{Y}_{lm}(\theta, \phi), \quad \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}) = h_l(kr) \mathbf{Z}_{lm}(\theta, \phi). \quad (2.15)$$

Etant donné que les harmoniques sphériques vectorielles vérifient les relations d'orthogonalité

$$\int \mathbf{Y}_{l'm'}^* \cdot \mathbf{Y}_{lm} d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (2.16)$$

$$\int \mathbf{Y}_{l'm'}^* \cdot \mathbf{Z}_{lm} d\Omega = 0, \quad (2.17)$$

les ondes sphériques vectorielles (2.14) et (2.15) forment une base orthogonale sur laquelle on peut développer les champs, c'est-à-dire

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{l,m} \left[a_{lm}(\omega) \begin{Bmatrix} \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) \\ \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) \end{Bmatrix} + b_{lm}(\omega) \begin{Bmatrix} \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}) \\ \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}) \end{Bmatrix} \right], \quad (2.18)$$

$$ic\mathbf{B}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{l,m} \left[b_{lm}(\omega) \begin{Bmatrix} \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) \\ \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) \end{Bmatrix} + a_{lm}(\omega) \begin{Bmatrix} \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}) \\ \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}) \end{Bmatrix} \right], \quad (2.19)$$

en vertu de (1.96). Le choix entre fonctions régulières ou irrégulières dans ces expressions est dicté par les conditions du problème considéré. De manière générale, si l'origine est le centre de la particule, le champ incident peut se décrire par des fonctions régulières tandis que le champ diffusé sera décrit par des fonctions irrégulières. Dans ce cas, supposons donc que les champs électriques incidents et diffusés s'écrivent sous la forme

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{l,m} [a_{lm}(\omega) \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) + b_{lm}(\omega) \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r})], \quad (2.20)$$

$$\mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{l,m} [p_{lm}(\omega) \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) + q_{lm}(\omega) \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r})], \quad (2.21)$$

$$ic\mu_0\mathbf{H}_{\text{inc}}(\mathbf{r},\omega) = \sum_{l,m} [a_{lm}(\omega) \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) + b_{lm}(\omega) \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r})], \quad (2.22)$$

$$ic\mu_0\mathbf{H}_{\text{dif}}(\mathbf{r},\omega) = \sum_{l,m} [p_{lm}(\omega) \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}) + q_{lm}(\omega) \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r})]. \quad (2.23)$$

Il a été montré qu'en champ lointain les sections efficaces sont données par [45]

$$C_{\text{ext}}(\omega) = -\frac{1}{k^2 |\mathbf{E}_0|^2} \sum_{l,m} \Re \{a_{lm} p_{lm}^* + b_{lm} q_{lm}^*\}, \quad (2.24)$$

$$C_{\text{dif}}(\omega) = \frac{1}{k^2 |\mathbf{E}_0|^2} \sum_{l,m} (|p_{lm}|^2 + |q_{lm}|^2), \quad (2.25)$$

$$C_{\text{abs}}(\omega) = C_{\text{ext}}(\omega) - C_{\text{dif}}(\omega), \quad (2.26)$$

où $|\mathbf{E}_0|^2$ représente l'intensité du champ incident. La connaissance des coefficients d'expansion permet ainsi de calculer toutes les propriétés optiques de la particule et le noeud du problème consiste à déterminer ces coefficients. En pratique, le champ incident est connu et, grâce aux relations d'orthogonalité (2.16) et (2.17), les coefficients correspondants sont donnés par la projection sur les différentes fonctions de base. En conséquence de la linéarité des équations de Maxwell, on peut introduire une matrice $\bar{T}$ qui relie les coefficients du champ incident à ceux du champ diffusé, c'est-à-dire

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = \bar{T} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} {}^{11}\bar{T} & {}^{12}\bar{T} \\ {}^{21}\bar{T} & {}^{22}\bar{T} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}, \quad (2.27)$$

et dont les éléments peuvent être déterminés par l'application des conditions aux limites (1.98) à (1.101). Par conséquent, la matrice de transition dépend aussi bien de la géométrie que de la composition et de l'orientation de la particule. Par contre, elle est totalement indépendante du champ incident et elle caractérise donc complètement la particule considérée. De ce fait, c'est l'élément fondamental à déterminer. En pratique, cela doit se faire de manière numérique pour une particule de forme arbitraire. Lorsque celle-ci est sphérique, les résultats sont analytiques et correspondent à la solution de Mie pour laquelle la matrice de transition est diagonale et dont les coefficients sont donnés par

$${}^{11}t_l = -\frac{\zeta_l(ka) \zeta_l'(\sqrt{\epsilon}ka) - \sqrt{\epsilon} \zeta_l'(ka) \zeta_l(\sqrt{\epsilon}ka)}{\kappa_l(ka) \zeta_l'(\sqrt{\epsilon}ka) - \sqrt{\epsilon} \kappa_l'(ka) \zeta_l(\sqrt{\epsilon}ka)}, \quad (2.28)$$

$${}^{22}t_l = -\frac{\sqrt{\epsilon} \zeta_l(ka) \zeta_l'(\sqrt{\epsilon}ka) - \zeta_l'(ka) \zeta_l(\sqrt{\epsilon}ka)}{\sqrt{\epsilon} \kappa_l(ka) \zeta_l'(\sqrt{\epsilon}ka) - \kappa_l'(ka) \zeta_l(\sqrt{\epsilon}ka)}, \quad (2.29)$$

où $\zeta_l(x) = x j_l(x)$ et $\kappa_l(x) = x h_l(x)$ sont les fonctions de Riccati-Bessel et ϵ est la fonction diélectrique de la sphère.

Méthode des conditions frontières étendues (ou méthode du champ nul)

Pour des particules de formes arbitraires, le calcul de la matrice de transition se fait numériquement. L'idée initiale, due à Waterman, consiste à écrire les champs incidents et diffusés en fonction

d'intégrales du champ total externe bornées à la surface de la particule. Pour ce faire, on part de la formulation de Stratton-Chu, qui exprime le champ total en un point $\mathbf{r}'$ d'un volume V borné par une surface S comme une intégrale du champ total sur cette surface, donnée par

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}') = \oint_S dS \{ i\omega\mu_0 [\mathbf{n} \times \mathbf{H}(\mathbf{r})] \cdot \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + [\mathbf{n} \times \mathbf{E}(\mathbf{r})] \cdot [\nabla \times \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \}, \quad \mathbf{r}' \in V, \quad (2.30)$$

où $(\mathbf{E}, \mathbf{H})$ est le champ total à l'intérieur de V , $\mathbf{n}$ un vecteur unitaire pointant vers l'intérieur du volume et $\bar{\mathbf{G}}_0$ est la dyade de Green (1.63). On applique ensuite cette formulation pour les points situés à l'intérieur et à l'extérieur de la particule. Soit V_{int} et V_{ext} les volumes intérieur et extérieur et S_{int} et S_{ext} leurs surfaces respectives. Pour un point $\mathbf{r}' \in V_{\text{ext}}$, la surface S_{ext} peut être décomposée comme étant la somme de la surface de la particule S_{int} et d'une surface S_r appartenant à une sphère entourant la particule et dont le rayon r tend vers l'infini (fig. 2.1). En vertu de (1.119) et (1.120), le champ diffusé devient nul à l'infini et l'intégration sur cette surface S_r ($r \rightarrow +\infty$) donne le champ incident. On peut donc écrire

$$\mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}') = \oint_{S_{\text{int}}} dS \{ i\omega\mu_0 [\mathbf{n}_{\text{int}} \times \mathbf{H}_1(\mathbf{r})] \cdot \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + [\mathbf{n}_{\text{int}} \times \mathbf{E}_1(\mathbf{r})] \cdot [\nabla \times \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \}, \quad \mathbf{r}' \in V_{\text{ext}}, \quad (2.31)$$

où $\mathbf{n}_{\text{int}}$ est un vecteur unitaire pointant vers l'extérieur de V_{int} . Pour un point $\mathbf{r}' \in V_{\text{int}}$, on fait l'approximation du champ total nul, qui stipule que le champ incident à l'intérieur de la particule est exactement compensé par le champ diffusé, ce qui permet d'obtenir

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}') = - \oint_{S_{\text{int}}} dS \{ i\omega\mu_0 [\mathbf{n}_{\text{int}} \times \mathbf{H}_1(\mathbf{r})] \cdot \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + [\mathbf{n}_{\text{int}} \times \mathbf{E}_1(\mathbf{r})] \cdot [\nabla \times \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')] \}, \quad \mathbf{r}' \in V_{\text{int}}. \quad (2.32)$$

Ces deux équations forment la base de la méthode des conditions frontières étendues dont le nom vient du fait que l'on étend le domaine de validité de (2.30) à $V_{\text{int}} \cup V_{\text{ext}}$. En pratique, on détermine le champ total externe à partir de (2.32) pour un champ incident donné et on utilise le résultat dans (2.31) pour obtenir le champ diffusé.

Ceci étant établi, l'étape suivante consiste à écrire les champs selon leur développement (2.20) et (2.21) et à en calculer les coefficients, sachant que la dyade de Green peut s'écrire sous la forme

$$\bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = ik \sum_{l=1}^{+\infty} \sum_{m=-l}^l (-1)^m \begin{cases} \mathbf{M}_{l,-m}(k\mathbf{r}) \otimes \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}') + \mathbf{N}_{l,-m}(k\mathbf{r}) \otimes \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}'), & r > r' \\ \text{Rg}\mathbf{M}_{l,-m}(k\mathbf{r}) \otimes \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}') + \text{Rg}\mathbf{N}_{l,-m}(k\mathbf{r}) \otimes \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}'), & r' > r \end{cases}. \quad (2.33)$$

Soit $r_>$ le rayon de la plus petite sphère entourant la particule et $r_<$ celui de la plus grande sphère inscrite dans la particule, le champ incident s'écrit

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}', \omega) = \sum_{l,m} [a_{lm}(\omega) \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k_1\mathbf{r}) + b_{lm}(\omega) \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k_1\mathbf{r})], \quad r' < r_<, \quad (2.34)$$

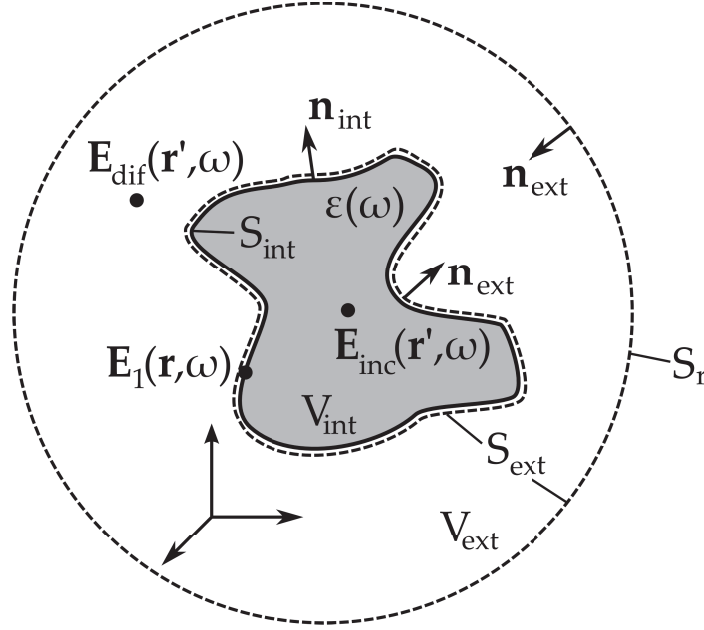


FIGURE 2.1 – Formulation de Stratton-Chu pour une particule dans un milieu infini.

avec k_1 le vecteur d'onde à l'extérieur de la particule, et les coefficients sont donnés par

$$\begin{bmatrix} a_{lm}(\omega) \\ b_{lm}(\omega) \end{bmatrix} = k_1 (-1)^m \oint_S dS \left\{ \omega \mu_0 [\mathbf{n} \times \mathbf{H}_1(\mathbf{r})] \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{l,-m}(k_1 \mathbf{r}) \\ \mathbf{N}_{l,-m}(k_1 \mathbf{r}) \end{bmatrix} \right. \\ \left. + -ik_1 [\mathbf{n} \times \mathbf{E}_1(\mathbf{r})] \cdot \begin{bmatrix} \mathbf{N}_{l,-m}(k_1 \mathbf{r}) \\ \mathbf{M}_{l,-m}(k_1 \mathbf{r}) \end{bmatrix} \right\}. \quad (2.35)$$

Pour le champ diffusé, on a

$$\mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}', \omega) = \sum_{l,m} [p_{lm}(\omega) \mathbf{M}_{lm}(k_1 \mathbf{r}') + q_{lm}(\omega) \mathbf{N}_{lm}(k_1 \mathbf{r}')] , \quad r' > r_>, \quad (2.36)$$

et

$$\begin{bmatrix} q_{lm}(\omega) \\ p_{lm}(\omega) \end{bmatrix} = -k_1 (-1)^m \oint_S dS \left\{ \omega \mu_0 [\mathbf{n} \times \mathbf{H}_1(\mathbf{r})] \cdot \begin{bmatrix} \text{Rg} \mathbf{M}_{l,-m}(k_1 \mathbf{r}) \\ \text{Rg} \mathbf{N}_{l,-m}(k_1 \mathbf{r}) \end{bmatrix} \right. \\ \left. + -ik_1 [\mathbf{n} \times \mathbf{E}_1(\mathbf{r})] \cdot \begin{bmatrix} \text{Rg} \mathbf{N}_{l,-m}(k_1 \mathbf{r}) \\ \text{Rg} \mathbf{M}_{l,-m}(k_1 \mathbf{r}) \end{bmatrix} \right\}. \quad (2.37)$$

Les conditions aux limites (1.98) et (1.99) permettent de substituer le champ total externe par le champ total interne dans les expressions des coefficients. Supposons que le champ interne puisse s'écrire comme un développement de fonctions régulières

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{l,m} [c_{lm}(\omega) \text{Rg} \mathbf{M}_{lm}(k_2 \mathbf{r}) + d_{lm}(\omega) \text{Rg} \mathbf{N}_{lm}(k_2 \mathbf{r})], \quad \mathbf{r} \in V_{\text{int}}, \quad (2.38)$$

$$\mathbf{H}_2(\mathbf{r}, \omega) = \sum_{l,m} [d_{lm}(\omega) \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k_2\mathbf{r}) + c_{lm}(\omega) \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k_2\mathbf{r})], \quad \mathbf{r} \in V_{\text{int}}, \quad (2.39)$$

où k_2 est le vecteur d'onde à l'intérieur de la particule, et substituons ces expressions dans (2.35). On obtient la relation entre les coefficients

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix} = \overline{\mathbf{Q}} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} {}^{11}\overline{\mathbf{Q}} & {}^{12}\overline{\mathbf{Q}} \\ {}^{21}\overline{\mathbf{Q}} & {}^{22}\overline{\mathbf{Q}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix}, \quad (2.40)$$

où

$${}^{11}Q_{lm,l'm'} = -ik_1k_2J_{lm,l'm'}^{21} - ik_1^2J_{lm,l'm'}^{12}, \quad (2.41)$$

$${}^{12}Q_{lm,l'm'} = -ik_1k_2J_{lm,l'm'}^{11} - ik_1^2J_{lm,l'm'}^{22}, \quad (2.42)$$

$${}^{21}Q_{lm,l'm'} = -ik_1k_2J_{lm,l'm'}^{22} - ik_1^2J_{lm,l'm'}^{11}, \quad (2.43)$$

$${}^{22}Q_{lm,l'm'} = -ik_1k_2J_{lm,l'm'}^{12} - ik_1^2J_{lm,l'm'}^{21}, \quad (2.44)$$

avec

$$\begin{bmatrix} J_{lm,l'm'}^{11} \\ J_{lm,l'm'}^{12} \\ J_{lm,l'm'}^{21} \\ J_{lm,l'm'}^{22} \end{bmatrix} = (-1)^m \oint_S dS \mathbf{n} \cdot \begin{bmatrix} \text{Rg}\mathbf{M}_{l'm'}(k_2\mathbf{r}) \times \mathbf{M}_{l,-m}(k_1\mathbf{r}) \\ \text{Rg}\mathbf{M}_{l'm'}(k_2\mathbf{r}) \times \mathbf{M}_{l,-m}(k_1\mathbf{r}) \\ \text{Rg}\mathbf{N}_{l'm'}(k_2\mathbf{r}) \times \mathbf{M}_{l,-m}(k_1\mathbf{r}) \\ \text{Rg}\mathbf{N}_{l'm'}(k_2\mathbf{r}) \times \mathbf{N}_{l,-m}(k_1\mathbf{r}) \end{bmatrix}. \quad (2.45)$$

De même en substituant dans (2.37), on obtient

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = -\text{Rg}\overline{\mathbf{Q}} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -{}^{11}\text{Rg}\overline{\mathbf{Q}} & -{}^{12}\text{Rg}\overline{\mathbf{Q}} \\ -{}^{21}\text{Rg}\overline{\mathbf{Q}} & -{}^{22}\text{Rg}\overline{\mathbf{Q}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{c} \\ \mathbf{d} \end{bmatrix}, \quad (2.46)$$

où

$${}^{11}\text{Rg}Q_{lm,l'm'} = -ik_1k_2\text{Rg}J_{lm,l'm'}^{21} - ik_1^2\text{Rg}J_{lm,l'm'}^{12}, \quad (2.47)$$

$${}^{12}\text{Rg}Q_{lm,l'm'} = -ik_1k_2\text{Rg}J_{lm,l'm'}^{11} - ik_1^2\text{Rg}J_{lm,l'm'}^{22}, \quad (2.48)$$

$${}^{21}\text{Rg}Q_{lm,l'm'} = -ik_1k_2\text{Rg}J_{lm,l'm'}^{22} - ik_1^2\text{Rg}J_{lm,l'm'}^{11}, \quad (2.49)$$

$${}^{22}\text{Rg}Q_{lm,l'm'} = -ik_1k_2\text{Rg}J_{lm,l'm'}^{12} - ik_1^2\text{Rg}J_{lm,l'm'}^{21}, \quad (2.50)$$

avec

$$\begin{bmatrix} \text{Rg}J_{lm,l'm'}^{11} \\ \text{Rg}J_{lm,l'm'}^{12} \\ \text{Rg}J_{lm,l'm'}^{21} \\ \text{Rg}J_{lm,l'm'}^{22} \end{bmatrix} = (-1)^m \oint_S dS \mathbf{n} \cdot \begin{bmatrix} \text{Rg}\mathbf{M}_{l'm'}(k_2\mathbf{r}) \times \text{Rg}\mathbf{M}_{l,-m}(k_1\mathbf{r}) \\ \text{Rg}\mathbf{M}_{l'm'}(k_2\mathbf{r}) \times \text{Rg}\mathbf{M}_{l,-m}(k_1\mathbf{r}) \\ \text{Rg}\mathbf{N}_{l'm'}(k_2\mathbf{r}) \times \text{Rg}\mathbf{M}_{l,-m}(k_1\mathbf{r}) \\ \text{Rg}\mathbf{N}_{l'm'}(k_2\mathbf{r}) \times \text{Rg}\mathbf{N}_{l,-m}(k_1\mathbf{r}) \end{bmatrix}. \quad (2.51)$$

Finalement en combinant les équations (2.40) et (2.46), on obtient la relation

$$\overline{\mathbf{T}} = -[\text{Rg}\overline{\mathbf{Q}}] [\overline{\mathbf{Q}}]^{-1}, \quad (2.52)$$

qui exprime les éléments de la matrice de transition en fonction de produits vectoriels de fonctions

de base sphériques, intégrés sur la surface de la particule. Ces intégrales (2.46) et (2.51) sont calculées numériquement en utilisant un système de coordonnées adapté au problème et les techniques d'intégration numérique habituelles. Une fois la matrice $\bar{T}$ déterminée, on peut ensuite calculer toutes les propriétés d'absorption et de diffusion de la particule.

Diffusions multiples et matrice de transition d'agrégat

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des systèmes de particules isolées qui peuvent être de formes arbitraires. L'approche peut cependant se généraliser à des systèmes composés d'un nombre quelconque de particules. Pour un tel système, le champ diffusé sera la somme des champs diffusés par les particules individuelles

$$\mathbf{E}_{\text{dif}} = \sum_{j=1}^N \mathbf{E}_{\text{dif}}^j, \quad (2.53)$$

et le champ incident sur une particule est la somme du champ appliqué et des champs diffusés provenant des autres particules, c'est-à-dire

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}^j = \mathbf{E}_{\text{app}}^j + \sum_{i \neq j} \mathbf{E}_{\text{dif}}^i, \quad (j = 1, \dots, N). \quad (2.54)$$

Les champs individuels peuvent être développés en terme de fonctions de base sphériques centrées à l'origine des particules correspondantes. Supposons que ces dernières soit positionnées en $\mathbf{R}_j$ par rapport à une origine commune dans le système de coordonnées global (fig. 2.2), on a

$$\mathbf{E}_{\text{inc}}^j = \mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}_j, \omega) = \sum_{l,m} \left[a_{lm}^j(\omega) \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(\mathbf{kr}_j) + b_{lm}^j(\omega) \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(\mathbf{kr}_j) \right], \quad (2.55)$$

$$\mathbf{E}_{\text{dif}}^j = \mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}_i, \omega) = \sum_{l,m} \left[p_{lm}^i(\omega) \mathbf{M}_{lm}(\mathbf{kr}_i) + q_{lm}^i(\omega) \mathbf{N}_{lm}(\mathbf{kr}_i) \right], \quad (2.56)$$

où $\mathbf{r}_j = \mathbf{r} - \mathbf{R}_j$ est le point d'évaluation par rapport à l'origine de la particule et dont la norme vérifie $r_j > d_j$ si d_j est le rayon de la plus petite sphère entourant la particule j . Pour une particule donnée, les coefficients sont liés entre eux par une matrice $\bar{T}^j$ individuelle telle que

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p}^j \\ \mathbf{q}^j \end{bmatrix} = \bar{T}^j \begin{bmatrix} \mathbf{a}^j \\ \mathbf{b}^j \end{bmatrix}, \quad (2.57)$$

et que nous supposons connue et calculable comme expliqué précédemment.

Etant donné la forme (2.54) du champ incident, on peut également développer le champ appliqué et les champs diffusés en fonctions régulières centrées à l'origine de la particule j qui reçoit ces

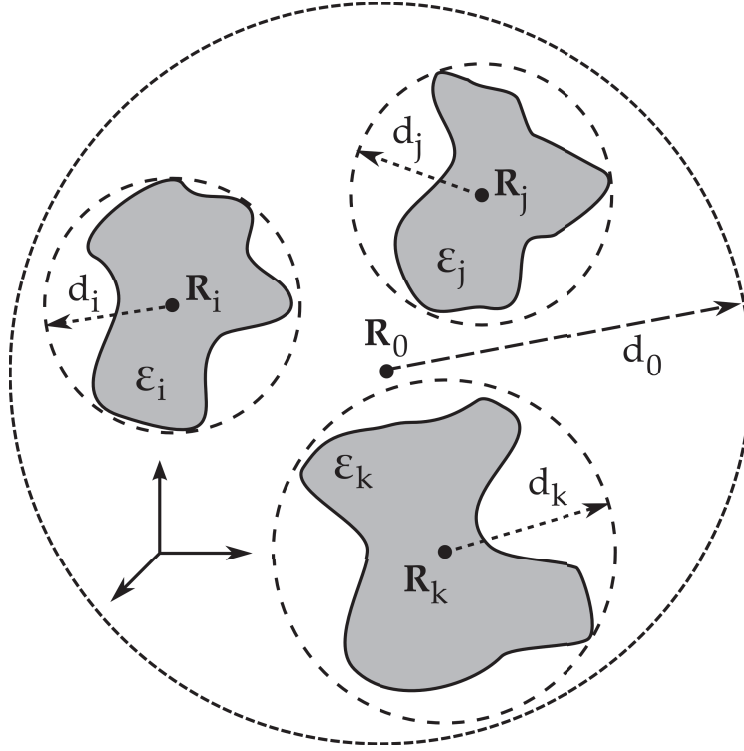


FIGURE 2.2 – Géométrie du problème de diffusion multiple.

champs, c'est-à-dire

$$\mathbf{E}_{\text{app}}^j = \sum_{l,m} \left[a_{lm}^{j0}(\omega) \text{Rg} \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}_j) + b_{lm}^{j0}(\omega) \text{Rg} \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}_j) \right], \quad (2.58)$$

$$\mathbf{E}_{\text{dif}}^i = \sum_{l,m} \left[p_{lm}^{ji}(\omega) \text{Rg} \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}_j) + q_{lm}^{ji}(\omega) \text{Rg} \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}_j) \right], \quad (2.59)$$

où $(\mathbf{a}^{j0}, \mathbf{b}^{j0})$ sont les coefficients du champ appliqué développé autour de $\mathbf{R}_j$ et $(\mathbf{p}^{ji}, \mathbf{q}^{ji})$ sont les coefficients du champ diffusé par la particule i développé autour de cette même origine. Cela permet de ré-écrire (2.57) sous la forme

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p}^j \\ \mathbf{q}^j \end{bmatrix} = \bar{\mathbf{T}}^j \left\{ \begin{bmatrix} \mathbf{a}^{j0} \\ \mathbf{b}^{j0} \end{bmatrix} + \sum_{i \neq j} \begin{bmatrix} \mathbf{p}^{ji} \\ \mathbf{q}^{ji} \end{bmatrix} \right\} \quad (j = 1, \dots, N). \quad (2.60)$$

L'étape suivante consiste à exprimer les coefficients $(\mathbf{p}^{ji}, \mathbf{q}^{ji})$ en fonction des $(\mathbf{p}^i, \mathbf{q}^i)$ afin d'obtenir un système linéaire qui peut être résolu numériquement. Le problème qui se pose à nous est que l'on dispose de deux origines locales différentes, $\mathbf{R}_i$ et $\mathbf{R}_j$, pour les coefficients $(\mathbf{p}^i, \mathbf{q}^i)$ et $(\mathbf{p}^{ji}, \mathbf{q}^{ji})$. Il existe cependant un théorème fondamental, appelé théorème d'addition, qui permet de traduire les fonctions de base d'une origine à l'autre. Celui-ci s'écrit

$$\begin{bmatrix} \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}_i) \\ \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}_i) \end{bmatrix} = \sum_{l',m'} \begin{bmatrix} A_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{ji}) & B_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{ji}) \\ B_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{ji}) & A_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{ji}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{Rg} \mathbf{M}_{l'm'}(k\mathbf{r}_j) \\ \text{Rg} \mathbf{N}_{l'm'}(k\mathbf{r}_j) \end{bmatrix}, \quad r_j < R_{ji}, \quad (2.61)$$

avec $\mathbf{R}_{ji} = \mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i$. Les coefficients $A_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{ji})$ et $B_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{ji})$ ont des expressions analytiques relativement complexes qui peuvent être trouvées dans [5]. Grâce à ce théorème, on obtient finalement le système linéaire

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p}^j \\ \mathbf{q}^j \end{bmatrix} = \bar{\mathbf{T}}^j \left\{ \begin{bmatrix} \mathbf{a}^{j0} \\ \mathbf{b}^{j0} \end{bmatrix} + \sum_{i \neq j} \begin{bmatrix} \bar{A}(k\mathbf{R}_{ji}) & \bar{B}(k\mathbf{R}_{ji}) \\ \bar{B}(k\mathbf{R}_{ji}) & \bar{A}(k\mathbf{R}_{ji}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{p}^i \\ \mathbf{q}^i \end{bmatrix} \right\}, \quad (j = 1, \dots, N), \quad (2.62)$$

qui peut être résolu numériquement pour un champ appliqué donné si l'on connaît les différentes matrices $\bar{\mathbf{T}}^j$. L'inversion de ce système donne

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p}^j \\ \mathbf{q}^j \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^N \bar{\mathbf{T}}^{ji} \begin{bmatrix} \mathbf{a}^{i0} \\ \mathbf{b}^{i0} \end{bmatrix}, \quad (j = 1, \dots, N), \quad (2.63)$$

où les matrices $\bar{\mathbf{T}}^{ji}$ transforment les coefficients du champ appliqué centré autour de la particule i en coefficients du champ diffusé centré autour de la particule j . Remarquons que ces matrices ne dépendent pas du champ appliqué et rendent uniquement compte de la configuration du système de particules (positions, orientations, matériaux et tailles). Une fois les coefficients $(\mathbf{a}^i, \mathbf{b}^i)$ et $(\mathbf{p}^i, \mathbf{q}^i)$ déterminés, on peut obtenir les propriétés optiques via

$$C_{\text{ext}}(\omega) = -\frac{1}{k^2 |\mathbf{E}_0|^2} \sum_{i=1}^N \sum_{l,m} \Re \left\{ a_{lm}^i p_{lm}^{i*} + b_{lm}^i q_{lm}^{i*} \right\}, \quad (2.64)$$

$$C_{\text{dif}}(\omega) = \frac{1}{k^2 |\mathbf{E}_0|^2} \sum_{i=1}^N \sum_{l,m} \left(|p_{lm}^i|^2 + |q_{lm}^i|^2 \right), \quad (2.65)$$

$$C_{\text{abs}}(\omega) = C_{\text{ext}}(\omega) - C_{\text{dif}}(\omega), \quad (2.66)$$

qui expriment la réponse totale du système comme une somme de réponses individuelles.

Il est possible d'aller encore un peu plus loin et de construire une matrice de transition $\bar{\mathbf{T}}$ pour l'agrégat de particules. Dans ce cas, le système est vu comme un ensemble dont les détails sont contenus dans la matrice de transition. Celle-ci peut s'obtenir comme suit. Supposons que l'origine de l'agrégat se trouve en $\mathbf{R}_0$, on peut alors écrire

$$\mathbf{E}_{\text{app}} = \sum_{l,m} [a_{lm}(\omega) \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}_0) + b_{lm}(\omega) \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}_0)], \quad (2.67)$$

$$\mathbf{E}_{\text{dif}} = \sum_{l,m} [p_{lm}(\omega) \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}_0) + q_{lm}(\omega) \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}_0)], \quad (2.68)$$

avec

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = \bar{\mathbf{T}} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}. \quad (2.69)$$

Grâce aux formes alternatives du théorème d'addition, données par

$$\begin{bmatrix} \text{Rg}\mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}_0) \\ \text{Rg}\mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}_0) \end{bmatrix} = \sum_{l',m'} \begin{bmatrix} \text{Rg}A_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{j0}) & \text{Rg}B_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{j0}) \\ \text{Rg}B_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{j0}) & \text{Rg}A_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{j0}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \text{Rg}\mathbf{M}_{l'm'}(k\mathbf{r}_j) \\ \text{Rg}\mathbf{N}_{l'm'}(k\mathbf{r}_j) \end{bmatrix}, \quad (2.70)$$

et

$$\begin{bmatrix} \mathbf{M}_{lm}(k\mathbf{r}_j) \\ \mathbf{N}_{lm}(k\mathbf{r}_j) \end{bmatrix} = \sum_{l',m'} \begin{bmatrix} \text{Rg}A_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{0j}) & \text{Rg}B_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{0j}) \\ \text{Rg}B_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{0j}) & \text{Rg}A_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{0j}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{M}_{l'm'}(k\mathbf{r}_0) \\ \mathbf{N}_{l'm'}(k\mathbf{r}_0) \end{bmatrix}, \quad r_0 > R_{0j}, \quad (2.71)$$

on obtient les relations

$$\begin{bmatrix} \mathbf{p} \\ \mathbf{q} \end{bmatrix} = \sum_{j=1}^N \begin{bmatrix} \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{0j}) & \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{0j}) \\ \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{0j}) & \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{0j}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{p}^j \\ \mathbf{q}^j \end{bmatrix}, \quad (2.72)$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{a}^{i0} \\ \mathbf{b}^{i0} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{i0}) & \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{i0}) \\ \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{i0}) & \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{i0}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \end{bmatrix}. \quad (2.73)$$

Une fois celles-ci injectées dans (2.63), elles mènent à l'équation donnant l'expression de la matrice de transition de l'agrégat

$$\bar{T} = \sum_{i,j=1}^N \begin{bmatrix} \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{0j}) & \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{0j}) \\ \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{0j}) & \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{0j}) \end{bmatrix} \bar{T}^{ji} \begin{bmatrix} \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{i0}) & \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{i0}) \\ \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{i0}) & \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{i0}) \end{bmatrix}. \quad (2.74)$$

Celle-ci, une fois déterminée, peut être employée pour calculer les coefficients $(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ qui, avec les $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$, sont utilisés pour l'évaluation des sections efficaces à une particule données par les équations (2.24) à (2.26).

Forces et faiblesses

La grande précision numérique atteinte par la méthode des matrices $\bar{T}$ fait de celle-ci une référence pour effectuer des comparaisons avec d'autres approches numériques. Un des avantages principaux de cette méthode est de pouvoir décrire les particules par un objet (la matrice $\bar{T}$) indépendant de son environnement et d'exprimer toutes les propriétés optiques en fonction de celui-ci. La matrice $\bar{T}$ pouvant être stockée, il n'est pas nécessaire de la ré-évaluer pour effectuer des calculs ultérieurs sur des systèmes contenant la particule décrite par celle-ci. Remarquons que la matrice $\bar{T}$ doit être calculée pour chaque énergie du spectre. Cet outil rend également possible le calcul des propriétés optiques moyennes d'ensembles de particules orientées arbitrairement via des formules analytiques relativement simples et efficaces.

Lorsque les particules sont hautement symétriques, le temps de calcul peut être fortement réduit si l'on tient compte des symétries des particules. Un autre aspect pratique important concerne l'évaluation des intégrales de surface. En effet, l'utilisation d'une quadrature adaptée à la géométrie peut alléger le temps de calcul et rendre l'approche plus performante. Si les particules sont de formes quelconques, la convergence est telle que les besoins en temps de calcul sont aussi importants que pour les autres méthodes exposées ci-après.

L'utilisation d'une base de fonctions sphériques est particulièrement adaptée aux géométries sphéroïdales. Cependant, lorsque le rapport d'aspect de la particule devient trop important, le système numérique perd en stabilité. Pour un ensemble composé de plusieurs particules avec un

grand rapport d'aspect, des problèmes de convergence peuvent survenir lorsque celles-ci sont arrangées de telle façon que les domaines d'expansion des champs se superposent, c'est-à-dire lorsqu'il y a superposition des sphères entourant les particules et en dehors desquelles on développe le champ diffusé.

Ainsi, malgré son efficacité redoutable à traiter des ensembles d'un grand nombre de sphères, cette approche devient pratiquement inutile lorsque l'on est intéressé par le champ proche de particules avec un grand rapport d'aspect. Diverses solutions ont été envisagées pour remédier à cette limitation et la méthode des matrices T est, à l'heure actuelle, très utilisée pour les géométries axisymétriques de tailles raisonnables.

2.2 Méthode des éléments finis aux frontières

Pour résoudre les équations de Maxwell dans le cadre du problème de diffusion par une particule, il existe toute une classe de méthodes intégrales basées sur le formalisme des fonctions de Green. Ces intégrales peuvent porter sur la surface de la particule ou sur l'entièreté de son volume. Dans le premier cas, on obtient la méthode des éléments finis aux frontières (BEM) que nous allons exposer ci-dessous. Dans le second cas, la discrétisation des équations en éléments cubiques mènent à l'approximation des dipôles discrets et sera traitée en détails dans la section suivante.

Equations fondamentales

La forme moderne de la méthode des éléments finis aux frontières remonte à la fin des années 90 et est issue des travaux de Garcia de Abajo, Aizpurua et Howie [46–48]. L'idée maîtresse consiste à introduire et à calculer des densités de charge et de courant induites à la surface de la particule excitée par le champ extérieur et d'utiliser ces densités pour déterminer les grandeurs d'intérêt.

Pour ce faire, on ré-écrit les équations de propagation des potentiels scalaire et vecteur (1.48) et (1.49) en tenant compte de la dépendance spatiale de la fonction diélectrique. On arrive ainsi aux nouvelles équations

$$\Delta\phi(\mathbf{r}, \omega) + \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \phi(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \left[\frac{\rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)} + \rho_{\text{surf}}(\mathbf{r}, \omega) \right], \quad (2.75)$$

$$\Delta\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) + \varepsilon(\mathbf{r}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) = -\mu_0 \left[\mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) + \frac{1}{\mu_0} \mathbf{J}_{\text{surf}}(\mathbf{r}, \omega) \right], \quad (2.76)$$

où les nouvelles densités de charge et de courant sont données par

$$\rho_{\text{surf}}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{D}(\mathbf{r}, \omega) \cdot \nabla \left[\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)} \right], \quad (2.77)$$

$$\mathbf{J}_{\text{surf}}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega\varepsilon_0\mu_0\phi(\mathbf{r}, \omega) \nabla\varepsilon(\mathbf{r}, \omega), \quad (2.78)$$

et sont liées à la présence d'une discontinuité de $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$ et seront donc nulles excepté à la surface de la particule. On introduit ensuite les densités ρ_{surf}^l et $\mathbf{J}_{\text{surf}}^l$ dans la particule (milieu $l = 2$) et dans

le milieu ambiant ($l = 1$) afin d'écrire la solution générale des potentiels sous la forme

$$\phi(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_0} \left[\frac{1}{\varepsilon_l(\omega)} \int_{V_l} d\mathbf{r}' G_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) + \oint\!\!\!\oint_{S_l} d\mathbf{s} G_l(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \omega) \rho_{\text{surf}}^l(\mathbf{s}, \omega) \right], \quad (2.79)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) = \mu_0 \int_{V_l} d\mathbf{r}' G_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega) + \oint\!\!\!\oint_{S_l} d\mathbf{s} G_l(\mathbf{r}, \mathbf{s}, \omega) \mathbf{J}_{\text{surf}}^l(\mathbf{s}, \omega), \quad (2.80)$$

pour $\mathbf{r} \in V_l$ ($l = 1, 2$) et où S_l désigne la surface du milieu l et la fonction de Green est donnée par

$$G_l(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{e^{i\sqrt{\varepsilon_l(\omega)k}|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \quad (2.81)$$

Des équations pour les densités ρ_{surf}^l et $\mathbf{J}_{\text{surf}}^l$ peuvent être obtenues grâce à l'utilisation des conditions aux limites. On obtient ainsi un système de 8 équations à 8 inconnues que l'on peut résoudre. Explicitement, les conditions de continuité de la composante tangentielle du champ électrique (1.12) et de la composante normale du champ magnétique (1.15) avec la condition de Lorentz (1.50) donnent, en tous points de la surface de la particule,

$$G_1 \rho_{\text{surf}}^1 - G_2 \rho_{\text{surf}}^2 = \phi_{\text{ext}}^2 - \phi_{\text{ext}}^1, \quad (2.82)$$

$$G_1 \mathbf{J}_{\text{surf}}^1 - G_2 \mathbf{J}_{\text{surf}}^2 = \mathbf{A}_{\text{ext}}^2 - \mathbf{A}_{\text{ext}}^1, \quad (2.83)$$

où les produits $G_l \rho_{\text{surf}}^l$ et $G_l \mathbf{J}_{\text{surf}}^l$ désignent une intégration sur la surface et ϕ_{ext}^l et $\mathbf{J}_{\text{ext}}^l$ sont les potentiels créés par les densités extérieures de charge et de courant, c'est-à-dire

$$\phi_{\text{ext}}^l(\mathbf{s}, \omega) = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_l(\omega)} \int_{V_l} d\mathbf{r}' G_l(\mathbf{s}, \mathbf{r}', \omega) \rho_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega), \quad (2.84)$$

$$\mathbf{A}_{\text{ext}}^l(\mathbf{s}, \omega) = \mu_0 \int_{V_l} d\mathbf{r}' G_l(\mathbf{s}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{J}_{\text{ext}}(\mathbf{r}', \omega). \quad (2.85)$$

La continuité de la composante tangentielle du champ magnétique (1.13) et la continuité du potentiel vecteur associées à la condition de Lorentz impliquent la continuité de $[\mathbf{n} \cdot \nabla] \mathbf{A}(\mathbf{r}, \omega) - i\mathbf{n}\omega\varepsilon_0\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)\mu_0\phi(\mathbf{r}, \omega)$. Grâce aux relations (2.75) et (2.76), on trouve

$$H_1 \mathbf{J}_{\text{surf}}^1 - H_2 \mathbf{J}_{\text{surf}}^2 - i\mathbf{n}\omega\varepsilon_0\mu_0 \left(G_1 \varepsilon_1 \rho_{\text{surf}}^1 - G_2 \varepsilon_2 \rho_{\text{surf}}^2 \right) = [\mathbf{n} \cdot \nabla] \left(\mathbf{A}_{\text{ext}}^2 - \mathbf{A}_{\text{ext}}^1 \right) + i\mathbf{n}\omega\varepsilon_0\mu_0 \left(\varepsilon_1 \phi_{\text{ext}}^1 - \varepsilon_2 \phi_{\text{ext}}^2 \right), \quad (2.86)$$

avec le même genre de notation que précédemment et où

$$H_l(\mathbf{s}, \mathbf{s}', \omega) = [\mathbf{n} \cdot \nabla] G_l(\mathbf{s}, \mathbf{s}', \omega) + 2\pi\delta(\mathbf{s} - \mathbf{s}'), \quad (2.87)$$

avec

$$[\mathbf{n} \cdot \nabla] G_l(\mathbf{s}, \mathbf{s}', \omega) = \frac{\mathbf{n} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}') G_l(\mathbf{s}, \mathbf{s}', \omega)}{4\pi |\mathbf{s} - \mathbf{s}'|^3} \left(i\sqrt{\varepsilon_l(\omega)} k |\mathbf{s} - \mathbf{s}'| - 1 \right) e^{i\sqrt{\varepsilon_l(\omega)} k |\mathbf{s} - \mathbf{s}'|}, \quad \mathbf{s} \neq \mathbf{s}'. \quad (2.88)$$

Finalement, la continuité de la composante normale du champ électrique (1.14) se traduit par

$$G_1 \varepsilon_1 \rho_{\text{surf}}^1 - G_2 \varepsilon_2 \rho_{\text{surf}}^2 - i n \omega \varepsilon_0 \mu_0 \left(G_1 \varepsilon_1 \mathbf{J}_{\text{surf}}^1 - G_2 \varepsilon_2 \mathbf{J}_{\text{surf}}^2 \right) = \mathbf{n} \cdot \left[\varepsilon_1 \left(i k \mathbf{A}_{\text{ext}}^1 - \nabla \phi_{\text{ext}}^1 \right) - \varepsilon_2 \left(i k \mathbf{A}_{\text{ext}}^2 - \nabla \phi_{\text{ext}}^2 \right) \right], \quad (2.89)$$

toujours avec les mêmes notations.

La résolution des équations (2.82), (2.83), (2.86) et (2.89) permet de déterminer les densités de charge et de courant ρ_{surf}^l et $\mathbf{J}_{\text{surf}}^l$. Il est à noter que ces densités ne représentent pas des quantités physiques réelles car elles peuvent être différentes de part et d'autre de la surface. Cependant, une fois celles-ci connues, on peut utiliser (2.79) et (2.80) pour obtenir les potentiels et les champs qui en découlent et qui, eux, ont une interprétation physique.

Discretisation et procédure numérique

Les équations (2.82), (2.83), (2.86) et (2.89) doivent être vérifiées en tous points de la surface, c'est-à-dire en un nombre infini de points. Pour ramener ce système à une taille finie, on procède à une discrétisation de la surface en un ensemble de N éléments triangulaires suffisamment petits pour que l'on puisse considérer les densités de charge et de courant comme constantes sur un élément de surface. Ceci permet de ré-écrire les intégrales de surface comme des produits matrice-vecteur de la forme

$$\left[G_l \rho_{\text{surf}}^l \right]_i = \sum_{j=1}^N G_{l,ij} \rho_{\text{surf}}^{l,j}, \quad (2.90)$$

où

$$G_{l,ij} = \iint_{\delta S_j} d\mathbf{s}' G_l(\mathbf{s}_i, \mathbf{s}', \omega), \quad (2.91)$$

$$\rho_{\text{surf}}^{l,j} = \rho_{\text{surf}}^l(\mathbf{s}_j), \quad (2.92)$$

avec i et j des indices désignant les éléments de surface δS . La même procédure s'applique aux autres quantités telles que H_l , $\mathbf{J}_{\text{surf}}^l$, $\mathbf{A}_{\text{ext}}^l$ et ϕ_{ext}^l . On a aussi $\delta(\mathbf{s} - \mathbf{s}') \rightarrow \delta_{ab}$ et $\mathbf{n}$ et ε_j deviennent des matrices diagonales de la forme $\mathbf{n}_a \delta_{ab}$ et $\varepsilon_j \delta_{ab}$. De cette façon, on obtient un système de $8N$ équations à inverser, ce qui demande un temps de calcul proportionnel à $(8N)^3$. Une approche un peu différente permet d'obtenir un système d'équations dont la solution est obtenue après $6N^3$ opérations et donc de gagner un facteur 100 [48]. De plus, cette approche peut facilement se généraliser à un système de particules et peut donc être utilisée pour des ensembles de particules.

Forces et faiblesses

La méthode des éléments frontières étant basée sur une description de surface, seule cette dernière doit être discrétisée et le nombre de points est donc proportionnel à $V^{\frac{2}{3}}$, si V est le volume de la particule. La résolution du système nécessitant une inversion matricielle, le temps de calcul pour une énergie du spectre est donc proportionnel à V^2 et l'espace mémoire requis est de l'ordre de $V^{\frac{4}{3}}$. Le BEM est donc une méthode relativement économique du point de vue des ressources informatiques. Cependant, elle souffre du même défaut que la méthode des matrices $\bar{T}$, à savoir la discrétisation de la surface. Cette étape peut, en effet, s'avérer assez fastidieuse pour des géométries complexes. En pratique, le BEM a principalement été utilisé pour étudier des particules possédant un axe de symétrie d'ordre fini ou infini.

Notons qu'une attention particulière doit être portée aux régions de la surface dont le rayon de courbure est très petit et où le champ peut subir de fortes variations sur de petites distances. Il est possible de tenir compte de ces variations en utilisant des grilles adaptatives pour lesquelles la discrétisation est plus fine aux endroits où l'on s'attend à avoir de fortes variations du champ. Ce gain en précision se fait cependant aux dépens du temps de calcul.

Par rapport à la méthode des matrices de transition, il n'y a pas de formules analytiques simples permettant de calculer des moyennes sur les angles d'incidences. Il est nécessaire de répéter les calculs pour tous les angles d'incidence du champ appliqué.

2.3 Approximation des dipôles discrets

En 1973, Purcell et Pennypacker étudient les propriétés de diffusion et d'absorption de particules diélectriques de formes arbitraires. Pour ce faire, ils introduisent le formalisme de l'approximation des dipôles discrets (DDA) qui consiste à modéliser ces particules comme des ensembles de dipôles en interaction et disposés sur un réseau cubique [49]. Cela amène à résoudre un système d'équations linéaires dont la solution donne l'ensemble des valeurs des dipôles pour un champ extérieur donné. Les quantités observables telles que l'absorption, la diffusion et l'extinction sont alors calculables à partir de ces dipôles.

Le DDA gagne en popularité à partir de la fin des années 80 par l'intermédiaire de Draine et Flatau qui développent le code DDSCAT¹, basé sur le DDA, et qui utilisent celui-ci pour étudier les propriétés des gaz de poussières interstellaires de graphite [50,51]. Récemment, ils ont étendus le DDA aux systèmes périodiques [52] et ont introduit le calcul du champ proche [53].

Si l'approche de Purcell et Pennypacker est quelque peu heuristique, il a été montré que le DDA découle naturellement de la formulation en intégrale de volume du champ (c'est-à-dire des tenseurs de Green) lorsque l'on discrétise la particule considérée en un nombre fini de cubes. Ces deux approches mènent à des équations finales totalement équivalentes mais sont complémentaires dans la mesure où l'une est intuitive et l'autre mathématiquement rigoureuse. L'article de revue de Yurkin et Hoekstra [54] reprend tout cela en détails.

1. <https://www.astro.princeton.edu/~draine/DDSCAT.html>

Actuellement, le DDA est utilisé intensivement pour étudier les propriétés optiques de nanoparticules de formes arbitraires. Etant le pilier central sur lequel s'appuie cette thèse, nous allons maintenant en exposer le formalisme.

Approche heuristique

Supposons la présence d'une particule de forme quelconque située dans un milieu homogène, non magnétique, de fonction diélectrique ε_m , et excitée par un champ appliqué $\mathbf{E}_{\text{app}}$. Discrétisons-la en un ensemble de N dipôles $\mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega)$ localisés en $\mathbf{r}_j$ ($j = 1, \dots, N$), régulièrement espacés d'une distance d dans les trois directions de l'espace et donc de volume d^3 . Les moments dipolaires $\mathbf{p}_j$ sont liés au champ local en $\mathbf{r}_j$ par

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \bar{\alpha}_j(\omega) \mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, \omega), \quad (2.93)$$

où $\bar{\alpha}_j$ est le tenseur de polarisabilité du dipôle et est donné par la relation de Clausius-Mossotti

$$\bar{\alpha}_j = 3d^3 \left(\frac{\varepsilon_j(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_j(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) \bar{\mathbf{I}}, \quad (2.94)$$

qui lie la polarisabilité microscopique du dipôle à la fonction diélectrique macroscopique de la particule. Si la particule est homogène, tous les dipôles possèdent la même polarisabilité $\bar{\alpha}$.

Le champ local à la position du dipôle j est composé du champ appliqué évalué à cette position et du champ provenant de l'ensemble des autres dipôles. On obtient donc le système linéaire

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \bar{\alpha}_j \left[\mathbf{E}_{\text{app}}(\mathbf{r}_j, \omega) + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \sum_{k \neq j}^N \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) \mathbf{p}(\mathbf{r}_k, \omega) \right], \quad (2.95)$$

où $\bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega)$ est le tenseur de Green du milieu homogène et est donné par (1.63). Ce résultat est celui obtenu initialement par Purcell et Pennypacker. La résolution de ce système fournit l'ensemble des dipôles constituant la particule pour un champ appliqué donné.

Approche formelle

Voyons maintenant comment le système (2.95) découle de la formulation en intégrale de volume. Pour ce faire, décomposons le volume d'intégration V en un ensemble de N petits cubes de volume ΔV_j tels que $V = \sum_{j=1}^N \Delta V_j$. Si ces éléments de volume sont suffisamment petits, on peut considérer la densité de courant comme étant constante dans ce volume et on peut donc écrire

$$\mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}_j, \omega), \quad \mathbf{r} \in \Delta V_j, \quad (2.96)$$

où $\mathbf{r}_j$ est un point quelconque du volume ΔV_j que l'on peut, sans perte de généralité, prendre comme étant le point central du volume en question. Le champ dû au courant $\mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}_j, \omega)$ en un point $\mathbf{r} \notin \Delta V_j$ sera donné par (1.74) alors qu'il sera donné par (1.75) dans le cas où $\mathbf{r} \in \Delta V_j$. En

tenant compte de l'approximation (2.96), on obtient les champs

$$\mathbf{E}_j^{\text{ext}}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_0 \overline{\mathbf{G}}_j(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}_j, \omega), \quad \mathbf{r} \notin \Delta V_j, \quad (2.97)$$

à l'extérieur de ΔV_j et

$$\mathbf{E}_j^{\text{int}}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\mu_0 \left[\overline{\mathbf{M}}_j(\mathbf{r}, \omega) - \frac{1}{\varepsilon_m k^2} \overline{\mathbf{L}}_j(\mathbf{r}) \right] \mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}_j, \omega), \quad \mathbf{r} \in \Delta V_j, \quad (2.98)$$

à l'intérieur de ΔV_j , avec les définitions

$$\overline{\mathbf{G}}_j(\mathbf{r}, \omega) = \left[\int_{\Delta V_j} \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \right], \quad (2.99)$$

$$\overline{\mathbf{M}}_j(\mathbf{r}, \omega) = \left[\lim_{\delta V \rightarrow 0} \int_{\Delta V_j - \delta V} \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) d\mathbf{r}' \right], \quad (2.100)$$

$$\overline{\mathbf{L}}_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \oint_{\delta S_j} dS' \frac{n(\mathbf{r}') (\mathbf{r}' - \mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|^3}. \quad (2.101)$$

Le champ total en un point $\mathbf{r} = \mathbf{r}_j$ s'écrit donc

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) = \mathbf{E}_{\text{app}}(\mathbf{r}_j, \omega) + \mathbf{E}_j^{\text{int}}(\mathbf{r}_j, \omega) + \sum_{k \neq j} \mathbf{E}_k^{\text{ext}}(\mathbf{r}_j, \omega), \quad (2.102)$$

qui exprime que le champ total au centre d'un élément de volume est égal à la somme du champ appliqué $\mathbf{E}_{\text{app}}$, d'un champ d'auto-interaction $\mathbf{E}_j^{\text{int}}$ et des champs provenant des autres éléments de volume $\mathbf{E}_k^{\text{ext}}$ (fig. 2.3). Le champ d'excitation local en ce point est alors donné par

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, \omega) = \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) - \mathbf{E}_j^{\text{int}}(\mathbf{r}_j, \omega), \quad (2.103)$$

qui traduit le fait que le champ d'auto-interaction n'est pas une excitation à proprement parler car interne à l'élément de volume. Pour des volumes ΔV_j suffisamment petits, on peut faire l'approximation

$$\overline{\mathbf{G}}_j(\mathbf{r}, \omega) = \Delta V_j \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j, \omega), \quad (2.104)$$

et supposer qu'en chaque point d'un élément de volume j règne un moment dipolaire constant $\mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega)$ dont la densité de courant est donné par

$$\mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}_j, \omega) = \frac{-i\omega}{\Delta V_j} \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega). \quad (2.105)$$

L'équation (2.102) se ré-écrit alors comme

$$\mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_j, \omega) = \mathbf{E}_{\text{app}}(\mathbf{r}_j, \omega) + \omega^2 \mu_0 \sum_{k \neq j} \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) \mathbf{p}(\mathbf{r}_k, \omega), \quad (2.106)$$

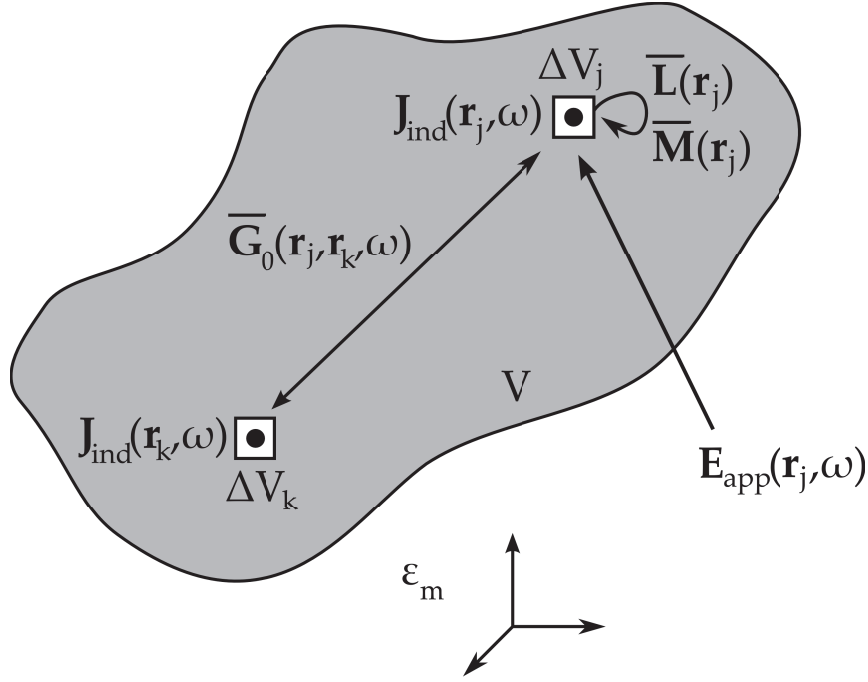


FIGURE 2.3 – Illustrations des différentes contributions au champ total en un élément de volume.

et, si $\bar{\alpha}_j(\omega)$ est la polarisabilité de l'élément de volume, (2.93) donne

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \bar{\alpha}_j(\omega) \left[\mathbf{E}_{\text{app}}(\mathbf{r}_j, \omega) + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \sum_{k \neq j} \bar{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) \mathbf{p}(\mathbf{r}_k, \omega) \right], \quad (2.107)$$

qui est équivalent à (2.95) à la condition que $\bar{\alpha}_j(\omega)$ s'écrive sous la forme (2.94).

Pour montrer que c'est le cas, on égalise les expressions de la densité de courant induit (1.73) et (2.105), ce qui donne

$$\varepsilon_0 \Delta \varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega) \Delta V_j \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) = \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) \quad (2.108)$$

et, en vertu de (2.93) et (2.103), le moment dipolaire est lié au champ total par

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \bar{\alpha}_j(\omega) \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) - \mathbf{E}_j^{\text{int}}(\mathbf{r}_j, \omega) \right]. \quad (2.109)$$

En substituant l'expression du moment dipolaire dans l'équation précédente, sachant que le champ $\mathbf{E}_j^{\text{int}}(\mathbf{r}_j, \omega)$ est donné par (2.98), on obtient

$$[\varepsilon_m \bar{\alpha}_j(\omega) - \Delta \varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega) \Delta V_j] \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) = \varepsilon_m \bar{\alpha}_j(\omega) i \omega \mu_0 \left[\bar{\mathbf{M}}_j(\mathbf{r}_j, \omega) - \frac{1}{\varepsilon_m k^2} \bar{\mathbf{L}}_j(\mathbf{r}_j) \right] \mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}_j, \omega), \quad (2.110)$$

relation qui se simplifie en utilisant (1.73) et devient

$$[\varepsilon_m \bar{\alpha}_j(\omega) - \Delta\varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega) \Delta V_j] \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega) = \varepsilon_m \Delta\varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega) \bar{\alpha}_j(\omega) k^2 \left[\bar{\mathbf{M}}_j(\mathbf{r}_j, \omega) - \frac{1}{\varepsilon_m k^2} \bar{\mathbf{L}}_j(\mathbf{r}_j) \right] \mathbf{E}(\mathbf{r}_j, \omega). \quad (2.111)$$

Cette égalité est respectée si

$$\bar{\alpha}_j(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega)}{\varepsilon_m} \Delta V_j \left[\bar{\mathbf{I}} - \Delta\varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega) k^2 \left[\bar{\mathbf{M}}_j(\mathbf{r}_j, \omega) - \frac{1}{\varepsilon_m k^2} \bar{\mathbf{L}}_j(\mathbf{r}_j) \right] \right]^{-1}, \quad (2.112)$$

qui donne l'expression générale de la polarisabilité dipolaire d'un élément de volume ΔV_j . On distingue alors la forme forte de la forme faible de l'approximation des dipôles discrets. Dans la forme faible, le terme $\bar{\mathbf{M}}_j(\mathbf{r}_j, \omega)$ est ignoré. De plus, si les éléments ont un volume cubique identique ΔV , on a $\bar{\mathbf{L}}_j(\mathbf{r}_j) = 1/3 \bar{\mathbf{I}}$. On trouve alors

$$\bar{\alpha}_j(\omega) = 3\Delta V \left(\frac{\Delta\varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega)}{3\varepsilon_m + \Delta\varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega)} \right) \bar{\mathbf{I}}. \quad (2.113)$$

Se rappelant que $\Delta\varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega) = \varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega) - \varepsilon_m$, on obtient finalement

$$\bar{\alpha}_j(\omega) = 3\Delta V \left(\frac{\varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\mathbf{r}_j, \omega) + 2\varepsilon_m} \right) \bar{\mathbf{I}}, \quad (2.114)$$

qui est bien la relation de Clausius-Mossotti (2.94).

Ceci montre que l'approche heuristique de Purcell et Pennypacker ne tient pas entièrement compte de l'interaction d'un dipôle avec lui-même. Cependant, on peut corriger ce défaut en ajoutant à la polarisabilité dipolaire de Clausius-Mossotti un terme de correction radiative [55–57]. En pratique, nous n'en tiendrons pas compte car le champ d'auto-interaction devient nul à la limite où le volume de discrétisation tend vers 0. La correction est donc faible pour un volume de discrétisation suffisamment petit.

Mentionnons finalement que O. Martin et N. Piller ont montré que, lorsque l'on considère des particules plongées dans un milieu polarisable, il est nécessaire de tenir compte du terme d'auto-interaction pour atteindre une précision suffisante dans les résultats obtenus par DDA [58]. Dans cet article, ils proposent également différentes façons de calculer ce terme, soit par intégration numérique, soit analytiquement.

Expression des observables optiques

Il est possible d'obtenir des expressions analytiques pour les différentes sections efficaces caractérisant la réponse optique d'une particule. Pour cela, remarquons que le courant induit par cette collection de dipôles s'exprime comme

$$\mathbf{J}_{\text{ind}}(\mathbf{r}, \omega) = -i\omega \sum_{j=1}^N \mathbf{p}(\mathbf{r}, \omega) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j), \quad (2.115)$$

et que le champ diffusé est alors

$$\mathbf{E}_{\text{dif}}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{k^2}{\varepsilon_0} \sum_{j=1}^N \overline{\mathbf{G}_0}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_j, \omega) \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega). \quad (2.116)$$

Ce dernier peut se mettre sous la forme (1.119) avec l'amplitude de diffusion donnée par

$$\mathbf{f}(\mathbf{n}, \omega) = \sum_{j=1}^N \mathbf{f}_j(\mathbf{n}, \omega), \quad (2.117)$$

où $\mathbf{f}_j$ est l'amplitude de diffusion dans la direction $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$ d'un dipôle situé en $\mathbf{r}_j$ et qui, en vertu de (1.175), à la forme

$$\mathbf{f}_j(\mathbf{n}, \omega) = \frac{k^2}{4\pi\varepsilon_0 |\mathbf{E}_0|} e^{-ik\mathbf{n}\cdot\mathbf{r}_j} [(\mathbf{n} \times \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega)) \times \mathbf{n}]. \quad (2.118)$$

La section efficace d'extinction est obtenue grâce au théorème optique (1.126) avec l'amplitude de diffusion (2.117) et s'écrit

$$C_{\text{ext}}(\omega) = \frac{k}{\varepsilon_0 |\mathbf{E}_0|} \sum_{j=1}^N \Im \left\{ e^{-ik\mathbf{n}_{\text{inc}}\cdot\mathbf{r}_j} \mathbf{n}_{\text{pol}}^* \cdot [(\mathbf{n}_{\text{inc}} \times \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega)) \times \mathbf{n}_{\text{inc}}] \right\}. \quad (2.119)$$

Cette expression se simplifie si l'on se souvient que $\mathbf{n}_{\text{inc}} \cdot \mathbf{n}_{\text{pol}}^* = 0$, en vertu de la transversalité du champ, et on obtient

$$C_{\text{ext}}(\omega) = \frac{k}{\varepsilon_0 |\mathbf{E}_0|} \sum_{j=1}^N \Im \left\{ e^{-ik\mathbf{n}_{\text{inc}}\cdot\mathbf{r}_j} \mathbf{n}_{\text{pol}}^* \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) \right\}, \quad (2.120)$$

qui, en supposant que le champ incident est une onde plane $\mathbf{E}_0(\mathbf{r}, \omega) = E_0 e^{ik\mathbf{n}_{\text{inc}}\cdot\mathbf{r}} \mathbf{n}_{\text{pol}}$, se met sous la forme finale

$$C_{\text{ext}}(\omega) = \frac{k}{\varepsilon_0 E_0^2} \sum_{j=1}^N \Im \left\{ \mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) \right\}. \quad (2.121)$$

La section efficace de diffusion s'obtient en intégrant l'amplitude de diffusion (2.117) comme spécifié par (1.127). Cette intégration un peu laborieuse, dont le détail se trouve dans [59], donne

$$C_{\text{dif}}(\omega) = \frac{k}{\varepsilon_0 E_0^2} \sum_{j=1}^N \left[\Im \left\{ \mathbf{E}_0^*(\mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) \right\} - \beta_j |\mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega)|^2 \right], \quad (2.122)$$

où

$$\beta_j = \frac{1}{\varepsilon_0} \left[\Im \left\{ \alpha_j^{-1}(\omega) \right\} - \frac{k^3}{6\pi} \right], \quad (2.123)$$

et on déduit la section efficace d'absorption comme étant

$$C_{\text{abs}}(\omega) = \frac{k}{\varepsilon_0 E_0^2} \sum_{j=1}^N \left[\beta_j |\mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega)|^2 \right]. \quad (2.124)$$

Expression de la perte d'énergie d'électrons

Dans une expérience de mesure du spectre de pertes d'énergie d'électrons, le paramètre d'impact $\mathbf{b}_0$ est généralement de l'ordre d'une dizaine de nanomètres et l'on peut donc utiliser l'approximation quasi-statique (1.144) pour autant que la particule soit de taille raisonnable (une centaine de nanomètres ou moins). Dans ce cas, on peut égaliser (1.139) et (2.116) et utiliser l'approximation (1.66) et la relation (1.61) pour obtenir l'expression du potentiel induit sur l'électron par la collection de dipôles

$$\phi_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), \omega] = \frac{-k^2}{\varepsilon_0} \sum_{j=1}^N \nabla \cdot (G_0^s[\mathbf{r}_e(t), \mathbf{r}_j, \omega] \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega)), \quad (2.125)$$

qui, en utilisant l'expression de la fonction de Green (1.67) et en appliquant la divergence, s'écrit

$$\phi_{\text{ind}}[\mathbf{r}_e(t), \omega] = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j=1}^N \frac{[\mathbf{r}_e(t) - \mathbf{r}_j]}{|\mathbf{r}_e(t) - \mathbf{r}_j|^3} \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega). \quad (2.126)$$

Se rappelant que $\mathbf{r}_e(t) = \mathbf{b}_0 + vt\mathbf{e}_z$ et que $z = vt$, la transformée de Fourier selon z de cette expression pour $k_z = \omega/v$ est

$$\phi_{\text{ind}}[\mathbf{b}_0, k_z = \frac{\omega}{v}, \omega] = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} v dt \frac{[\mathbf{r}_e(t) - \mathbf{r}_j]}{|\mathbf{r}_e(t) - \mathbf{r}_j|^3} \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) e^{-i\frac{\omega}{v}z}, \quad (2.127)$$

et se simplifie en

$$\phi_{\text{ind}}[\mathbf{b}_0, k_z = \frac{\omega}{v}, \omega] = \frac{v}{e} \sum_{j=1}^N \mathbf{E}_e^*(\mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega), \quad (2.128)$$

si l'on introduit la transformée de Fourier temporelle du champ de l'électron donnée par

$$\mathbf{E}_e(\mathbf{r}, \omega) = \frac{-e}{4\pi\varepsilon_0} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{[\mathbf{r} - \mathbf{r}_e(t)]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_e(t)|^3} e^{i\omega t}, \quad (2.129)$$

et dont la forme explicite est (1.133). Ce résultat mis dans (1.144) permet d'exprimer la perte d'énergie comme

$$\Gamma(\mathbf{b}_0, \omega) = \frac{1}{\pi\hbar^2} \sum_{j=1}^N \Im \{ \mathbf{E}_e^*(\mathbf{r}_j, \omega) \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) \}, \quad (2.130)$$

qui est très semblable à (2.121) à la différence qu'elle fait intervenir le champ de l'électron à la place de l'onde plane. Remarquons que la probabilité d'émission de photons (cathodoluminescence), donnée par (1.146), fait intervenir une intégrale identique à la section efficace de diffusion et se

calculera donc de la même manière que cette dernière.

Le code DDEELS², développé à l'Université de Namur par N. Geuquet, S.-O. Guillaume et L. Henrard, utilise ces résultats pour calculer les spectres de pertes d'énergie et de cathodoluminescence. Avec DDSCAT, ce sont les deux codes de référence pour comparer les résultats obtenus avec la méthode développée dans le cadre de cette thèse.

Forces et faiblesses

La simplicité du DDA en fait une méthode facile à implémenter et généralement plus souple pour décrire des particules complexes qui peuvent être inhomogènes, anisotropes et de formes arbitraires. Le nombre de points de discrétisation étant proportionnel au volume V , le temps de calcul pour une énergie évolue comme V^3 étant donné que la résolution du système nécessite une inversion matricielle. L'espace mémoire, quant à lui, évolue comme V^2 . Par rapport au BEM, le DDA demande donc plus de ressources informatiques pour un calcul identique. Cette méthode nécessite également de répéter les calculs avec toutes les orientations possibles du champ appliqué pour obtenir des moyennes sur les propriétés optiques.

Pour des particules possédant des détails fins, une grille très fine doit être utilisée, ce qui augmente considérablement le temps de calcul. L'utilisation de grilles adaptatives peut être envisagée en gardant à l'esprit que la polarisabilité d'une cellule est fonction de sa géométrie et que la relation de Clausius-Mossotti n'est valable que pour des grilles cubiques. Dans les autres cas, il est nécessaire de tenir compte des effets du champ local.

De part sa facilité d'utilisation, le DDA est à l'heure actuelle une des méthodes les plus utilisées pour étudier les propriétés optiques de particules isolées.

2.4 Différences finies en domaine temporel

Contrairement aux techniques exposées précédemment, la méthode des différences finies en domaine temporel (FDTD), comme son nom l'indique, permet de travailler dans l'espace direct et non dans l'espace des fréquences. Introduite par Yee en 1966 [60], celle-ci vise à résoudre directement les équations différentielles de Maxwell (1.1) à (1.4) au lieu de passer par une formulation intégrale. L'ouvrage de référence sur le sujet est [61].

Algorithme de Yee

Dans l'approche de Yee, l'espace ainsi que le temps sont discrétisés et on peut dès lors remplacer les dérivées spatiales et temporelles par des différences finies. Pour fixer les idées, supposons que l'espace soit discrétisé selon un maillage rectangulaire de dimensions Δx , Δy et Δz et dont un point est localisé par un triplet d'indices (i, j, k) tel que $\mathbf{r} = (i\Delta x, j\Delta y, k\Delta z)$. Le temps est, quant à lui, décrit par un intervalle Δt et un entier n tel que $t = n\Delta t$. Dans ces conditions, on écrira $F(\mathbf{r}, t) = F^n(i, j, k)$.

2. <http://perso.fundp.ac.be/~lhenrard/ddeels/ddeels.php>

Ces notations introduites, les composantes de l'équation de Maxwell (1.3) pour un milieu non magnétique de fonction diélectrique $\varepsilon(\mathbf{r})$ s'écrivent

$$\begin{aligned} H_x^{n+\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) &= H_x^{n-\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) \\ &+ \frac{\Delta t}{\mu_0} \left\{ -\frac{1}{\Delta y} \left[E_z^n\left(i, j+1, k+\frac{1}{2}\right) - E_z^n\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\Delta z} \left[E_y^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k+1\right) - E_y^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) \right] \right\}, \quad (2.131) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_y^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) &= H_y^{n-\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) \\ &+ \frac{\Delta t}{\mu_0} \left\{ -\frac{1}{\Delta z} \left[E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k+1\right) - E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\Delta x} \left[E_z^n\left(i+1, j, k+\frac{1}{2}\right) - E_z^n\left(i, j, k+\frac{1}{2}\right) \right] \right\}, \quad (2.132) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) &= H_z^{n-\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) \\ &+ \frac{\Delta t}{\mu_0} \left\{ -\frac{1}{\Delta x} \left[E_y^n\left(i+1, j+\frac{1}{2}, k\right) - E_y^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\Delta y} \left[E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j+1, k\right) - E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) \right] \right\}, \quad (2.133) \end{aligned}$$

alors que pour les composante de l'équation de Maxwell (1.4), on a

$$\begin{aligned} E_x^{n+1}\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) &= E_x^n\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) \\ &+ \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 \varepsilon\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right)} \left\{ -\frac{1}{\Delta z} \left[H_y^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right) - H_y^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k-\frac{1}{2}\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\Delta y} \left[H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) - H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j-\frac{1}{2}, k\right) \right] - J_{\text{ext},x}^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j, k\right) \right\}, \quad (2.134) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_y^{n+1}\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) &= E_y^n\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) \\ &+ \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 \varepsilon\left(i+\frac{1}{2}, j, k+\frac{1}{2}\right)} \left\{ -\frac{1}{\Delta x} \left[H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i+\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) - H_z^{n+\frac{1}{2}}\left(i-\frac{1}{2}, j+\frac{1}{2}, k\right) \right] \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\Delta z} \left[H_x^{n+\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k+\frac{1}{2}\right) - H_x^{n+\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k-\frac{1}{2}\right) \right] - J_{\text{ext},y}^{n+\frac{1}{2}}\left(i, j+\frac{1}{2}, k\right) \right\}, \quad (2.135) \end{aligned}$$

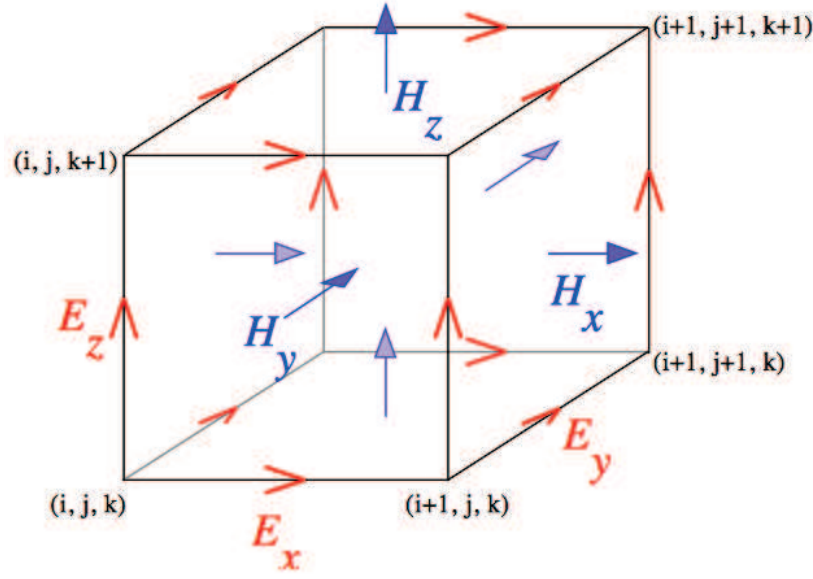


FIGURE 2.4 – Cellule de Yee utilisée pour le calcul des champs.

$$\begin{aligned}
 E_z^{n+1} \left(i, j, k + \frac{1}{2} \right) &= E_z^n \left(i, j, k + \frac{1}{2} \right) \\
 &+ \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 \varepsilon \left(i + \frac{1}{2}, j + \frac{1}{2}, k \right)} \left\{ -\frac{1}{\Delta y} \left[H_x^{n+\frac{1}{2}} \left(i, j + \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) - H_x^{n+\frac{1}{2}} \left(i, j - \frac{1}{2}, k + \frac{1}{2} \right) \right] \right. \\
 &\left. + \frac{1}{\Delta x} \left[H_y^{n+\frac{1}{2}} \left(i + \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) - H_y^{n+\frac{1}{2}} \left(i - \frac{1}{2}, j, k + \frac{1}{2} \right) \right] - J_{\text{ext},z}^{n+\frac{1}{2}} \left(i, j, k + \frac{1}{2} \right) \right\}. \quad (2.136)
 \end{aligned}$$

On obtient de cette façon une cellule, telle que celle illustrée à la figure 2.4³, sur laquelle on calcule les champs.

De manière raccourcie, on écrira

$$\mathbf{E}^{n+1}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^n(\mathbf{r}) + \frac{\Delta t}{\varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{r})} \left[\nabla \times \mathbf{H}^{n+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) - \mathbf{J}_{\text{ext}}^{n+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \right], \quad (2.137)$$

$$\mathbf{H}^{n+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) = \mathbf{H}^{n-\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) - \frac{\Delta t}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{E}^n(\mathbf{r}), \quad (2.138)$$

et ces équations illustrent l'aspect itératif de la méthode de Yee. En effet, le champ électrique en un point à l'étape $n + 1$ est calculé à partir du champ électrique à l'étape n et du champ magnétique à l'étape $n + 1/2$. Ce dernier est lui même calculé à partir du champ électrique à l'étape n et du champ magnétique à l'étape $n - 1/2$, et ainsi de suite jusqu'à un instant initial où le champ électromagnétique de la source est « allumé ». L'algorithme de Yee est ainsi une méthode explicite qui permet de propager, dans l'espace et dans le temps, le champ électromagnétique issu d'une source et interagissant avec diverses structures, et ce, sans devoir imposer les conditions aux limites habituelles. Cependant, les intervalles de discrétisation ne peuvent pas être choisis arbitrairement mais

3. Image originale sous license Creative Commons (<http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/>).

Source : http://en.wikipedia.org/wiki/Finite-difference_time-domain_method#mediaviewer/File:Yee-cube.svg

doivent respecter la condition de Courant-Friedrichs-Levy

$$c\Delta t \leq \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}}}, \quad (2.139)$$

et les intervalles spaciaux doivent être également plus petit que $\lambda/20$ si λ est la longueur d'onde du champ incident. Cette dernière condition a été déterminée de manière heuristique par l'usage et montre de bonnes performances.

Le champ électromagnétique de la source est souvent choisi comme étant une onde plane ou un pulse avec une dispersion gaussienne. Dans le premier cas, le calcul de l'évolution des champs se fait jusqu'à atteindre un état stationnaire alors que dans le second, les calculs s'arrêtent lorsque l'amplitude des champs est tombée en-dessous d'une valeur seuil.

Il est à noter que le champ calculé par la FDTD est le champ proche étant donné que le domaine de calcul est relativement peu étendu afin de limiter le temps de calcul. La propagation du champ proche dans la zone lointaine se fait en prenant la transformée de Fourier du champ proche et en propageant celle-ci grâce à la méthode des fonctions de Green en considérant que l'intégrale du champ proche sur le domaine de la particule est une source extérieure de courant. Les propriétés optiques sont alors déterminées par les formules habituelles.

Conditions frontières absorbantes

L'implémentation de l'algorithme de Yee nécessite d'imposer des conditions aux frontières, pour des raisons de stabilité numérique et de fiabilité des résultats, qui sont un facteur déterminant dans le temps de calcul pour un problème donné.

Diverses approches ont été étudiées et développées dans l'histoire de la FDTD et la plus commune, qui est actuellement utilisée, est celle des « couches absorbantes parfaitement adaptées » (ou, en anglais, « perfectly matched layers », PML). Cette méthode consiste à introduire à la frontière du domaine de calcul un matériau fictif tel que le coefficient de réflexion à l'interface entre celui-ci et un milieu standard est nul pour toutes les longueurs d'ondes et tous les angles d'incidence. Ce matériau permet ainsi d'absorber intégralement toutes les ondes qui sortent du domaine de calcul sans les renvoyer dans celui-ci et donc d'éviter des incohérences physiques. Mathématiquement, l'introduction de PML peut se réaliser par une transformation des coordonnées dans le domaine complexe du type

$$\tilde{x} \rightarrow \int_0^x s_x(x') dx', \quad \tilde{y} \rightarrow \int_0^y s_y(y') dy', \quad \tilde{z} \rightarrow \int_0^z s_z(z') dz', \quad (2.140)$$

qui permet d'obtenir des exponentielles décroissantes dans les expressions des composantes des champs et donc de simuler la présence d'un milieu absorbant. Les détails techniques sont explicités dans l'ouvrage de référence [61].

Matériaux dispersifs

De manière générale, une particule possède une fonction diélectrique dépendante de la fréquence et est donc un milieu dispersif. Dans l'espace direct, cela se traduit par le fait que le champ de déplacement $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$ est lié au champ électrique $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ par un produit de convolution du type (1.8). En vertu de (1.5) et (1.10), on a

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \varepsilon_0 \int_0^t \chi(\mathbf{r}, t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}, t') dt', \quad (2.141)$$

pour champ initial allumé en $t = 0$ et où $\chi(\mathbf{r}, t)$ est la susceptibilité. En faisant le changement de variable $t' = t - \tau$ et en utilisant la notation $t = n\Delta t$, on peut écrire

$$\mathbf{D}^n(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \mathbf{E}^n(\mathbf{r}) + \varepsilon_0 \int_0^{n\Delta t} \chi(\mathbf{r}, \tau) \mathbf{E}(\mathbf{r}, n\Delta t - \tau) d\tau, \quad (2.142)$$

et l'intégrale peut se décomposer en une somme d'intégrale d'intervalle de temps Δt

$$\mathbf{D}^n(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \mathbf{E}^n(\mathbf{r}) + \varepsilon_0 \sum_{m=0}^{n-1} \int_{m\Delta t}^{(m+1)\Delta t} \chi(\mathbf{r}, \tau) \mathbf{E}(\mathbf{r}, n\Delta t - \tau) d\tau. \quad (2.143)$$

On fait ensuite l'approximation d'un champ constant sur l'intervalle $[m\Delta t, (m+1)\Delta t]$ donné par une interpolation linéaire de la forme

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, n\Delta t - \tau) = \mathbf{E}^{n-m}(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{E}^{n-m-1}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}^{n-m}(\mathbf{r})}{\Delta t} (\tau - m\Delta t), \quad (2.144)$$

ce qui permet d'écrire

$$\mathbf{D}^n(\mathbf{r}) = \varepsilon_0 \mathbf{E}^n(\mathbf{r}) + \varepsilon_0 \sum_{m=0}^{n-1} \left[\chi^m(\mathbf{r}) \mathbf{E}^{n-m}(\mathbf{r}) + \left(\mathbf{E}^{n-m-1}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}^{n-m}(\mathbf{r}) \right) \zeta^m(\mathbf{r}) \right], \quad (2.145)$$

avec

$$\chi^m(\mathbf{r}) = \int_{m\Delta t}^{(m+1)\Delta t} \chi(\mathbf{r}, \tau) d\tau, \quad (2.146)$$

$$\zeta^m(\mathbf{r}) = \int_{m\Delta t}^{(m+1)\Delta t} \chi(\mathbf{r}, \tau) \frac{(\tau - m\Delta t)}{\Delta t} d\tau. \quad (2.147)$$

L'expression de l'évolution du champ électrique est finalement obtenue en insérant l'expression de $\mathbf{D}^n(\mathbf{r})$ dans

$$\nabla \times \mathbf{H}^{n+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) = \mathbf{J}_{\text{ext}}^{n+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{D}^{n+1}(\mathbf{r}) - \mathbf{D}^n(\mathbf{r})}{\Delta t}, \quad (2.148)$$

et on trouve

$$\mathbf{E}^{n+1}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(1 + \chi^0(\mathbf{r}) - \bar{\zeta}^0(\mathbf{r}))} \left\{ \frac{\Delta t}{\varepsilon_0} \left[\nabla \times \mathbf{H}^{n+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) - \mathbf{J}_{\text{ext}}^{n+\frac{1}{2}}(\mathbf{r}) \right] + (1 - \bar{\zeta}^0(\mathbf{r})) \mathbf{E}^n(\mathbf{r}) \right. \\ \left. + \sum_{m=0}^{n-1} \left[\mathbf{E}^{n-m}(\mathbf{r}) \Delta \chi^m(\mathbf{r}) + \left(\mathbf{E}^{n-m-1}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}^{n-m}(\mathbf{r}) \right) \Delta \bar{\zeta}^m(\mathbf{r}) \right] \right\}, \quad (2.149)$$

où

$$\Delta \chi^m(\mathbf{r}) = \chi^m(\mathbf{r}) - \chi^{m+1}(\mathbf{r}), \quad (2.150)$$

$$\Delta \bar{\zeta}^m(\mathbf{r}) = \bar{\zeta}^m(\mathbf{r}) - \bar{\zeta}^{m+1}(\mathbf{r}). \quad (2.151)$$

L'utilisation de cette formulation itérative requiert l'évaluation des intégrales (2.146) et (2.147) qui, en pratique, ne peut se faire que pour des formes analytiques de $\chi(\mathbf{r}, \omega)$. De telles formes existent pour des modèles simples de la fonction diélectrique tel que celui de Lorentz (1.87) pour lequel

$$\chi(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega - i\omega\Gamma},$$

et dont la transformée de Fourier temporelle est

$$\chi(t) = \frac{\omega_p^2 e^{-\frac{\Gamma t}{2}} \sin\left(\sqrt{\omega_0^2 - \frac{\Gamma^2}{4}} t\right)}{\sqrt{\omega_0^2 - \frac{\Gamma^2}{4}}} \Theta(t),$$

où la fonction de Heaviside $\Theta(t)$ garantit la causalité des événements.

Forces et faiblesses

Comparée aux méthodes intégrales, l'approche des différences finies est conceptuellement simple, assez facile à mettre en oeuvre et ne nécessite pas de résoudre de gros systèmes d'équations linéaires. Elle est également très flexible quant aux géométries des particules. En effet, elle peut être utilisée pour des particules inhomogènes, anisotropes et de formes arbitraires.

Les deux principales faiblesses sont la nécessité d'utiliser un domaine spatial étendu englobant la source et la particule considérée, et l'obligation d'avoir recours à des formes analytiques des fonctions diélectriques (généralement une somme de plusieurs oscillateurs de Lorentz). Cependant, l'utilisation de sources polychromatiques permet d'obtenir le spectre via un unique calcul dont le temps évolue linéairement avec V' , le volume total du domaine, et $\omega/\Delta\omega$, qui donne le nombre d'étape temporelle à la fréquence ω et pour une résolution $\Delta\omega$. Ce temps peut devenir très long pour de grands domaines et des intervalles de temps très petits par rapport au temps de stabilisation de la solution. De plus, le choix des conditions frontières absorbantes conditionnent grandement la précision, la stabilité et la convergence des calculs. A nouveau, les propriétés optiques moyennes demandent de recommencer autant de fois le calcul qu'il y a d'orientations pos-

sibles pour le champ appliqué.

En pratique, la FDTD est probablement la méthode la plus utilisée actuellement pour étudier les propriétés optiques de systèmes plus ou moins complexes.

2.5 Méthode du gradient conjugué

Motivation

Nous avons vu dans les sections précédentes que le BEM et le DDA requièrent la résolution d'un système d'équations linéaires du type

$$\bar{A}\mathbf{x} = \mathbf{b}, \quad (2.152)$$

où $\mathbf{x}$ est l'inconnue cherchée. Outre la méthode exacte (aux erreurs d'arrondi près) consistant à calculer l'inverse de la matrice et à l'appliquer au membre de droite, il existe une méthode itérative qui part d'une solution initiale inexacte et qui raffine celle-ci par un processus de minimisation jusqu'à ce qu'elle s'approche suffisamment de la vraie solution (dans la limite de la tolérance désirée). Cette minimisation peut se faire de différentes manières et l'approche la plus connue est celle de la méthode des gradients conjugués (CGM). Comme nous le verrons plus loin, la minimisation par gradients conjugués a l'avantage d'être plus rapide qu'une inversion directe et permet de gagner beaucoup de temps lorsque de gros systèmes doivent être résolus.

Bien que l'approche des gradients conjugués soit probablement l'algorithme le plus utilisé, il existe une pléthore de techniques itératives permettant de résoudre les systèmes linéaires et le lecteur intéressé trouvera son bonheur sur le sujet dans le livre de Saad [62].

Formalisme

Avant de présenter l'algorithme proprement dit, il est nécessaire d'introduire quelques notions préliminaires qui permettront de dériver les équations fondamentales.

Soit $\bar{A}$ une matrice symétrique $n \times n$ et $\mathbf{x}, \mathbf{y}$ deux vecteurs réels. On définit le produit $\bar{A}$ -scalaire comme

$$\langle \mathbf{x} | \bar{A} \mathbf{y} \rangle = \mathbf{x} \cdot \bar{A} \mathbf{y}, \quad (2.153)$$

et, puisque $\bar{A}$ est symétrique, on a la propriété

$$\langle \mathbf{x} | \bar{A} \mathbf{y} \rangle = \langle \bar{A} \mathbf{x} | \mathbf{y} \rangle. \quad (2.154)$$

On dira que ces deux vecteurs sont $\bar{A}$ -conjugués si

$$\langle \mathbf{x} | \bar{A} \mathbf{y} \rangle = 0, \quad (2.155)$$

et que $\bar{A}$ est définie positive si

$$\langle \mathbf{x} | \bar{A} \mathbf{x} \rangle > 0, \quad (2.156)$$

pour tout vecteur $\mathbf{x}$ non nul.

Introduisons la forme quadratique

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \langle \mathbf{x} | \bar{\mathbf{A}} \mathbf{x} \rangle - \langle \mathbf{x} | \mathbf{b} \rangle, \quad (2.157)$$

dont le gradient est donné par

$$\nabla f(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \bar{\mathbf{A}}^t \mathbf{x} + \frac{1}{2} \bar{\mathbf{A}} \mathbf{x} - \mathbf{b} = \bar{\mathbf{A}} \mathbf{x} - \mathbf{b}, \quad (2.158)$$

en raison de la symétrie de $\bar{\mathbf{A}}$ ($\bar{\mathbf{A}}^t = \bar{\mathbf{A}}$). Si $\mathbf{x}'$ est tel que $\nabla f(\mathbf{x}') = 0$, on a

$$\bar{\mathbf{A}} \mathbf{x}' - \mathbf{b} = 0, \quad (2.159)$$

et l'on remarque que la solution du système linéaire $\bar{\mathbf{A}} \mathbf{x} = \mathbf{b}$ est le vecteur $\mathbf{x}'$ qui annule le gradient de la forme quadratique, justifiant ainsi le nom de la méthode. Autrement dit, la recherche de la solution du système linéaire peut être vue comme la recherche du minimum de la forme quadratique.

Supposons maintenant qu'il existe un ensemble $\{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_n\}$ de directions mutuellement $\bar{\mathbf{A}}$ -conjuguées. Celles-ci forment une base complète de l'espace dans laquelle on peut décomposer la solution $\mathbf{x}'$ sous la forme

$$\mathbf{x}' = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{p}_i, \quad (2.160)$$

avec les coefficients donnés par

$$\alpha_i = \frac{\langle \mathbf{p}_i | \bar{\mathbf{A}} \mathbf{x}' \rangle}{\langle \mathbf{p}_i | \bar{\mathbf{A}} \mathbf{p}_i \rangle} = \frac{\langle \mathbf{p}_i | \mathbf{b} \rangle}{\langle \mathbf{p}_i | \bar{\mathbf{A}} \mathbf{p}_i \rangle}, \quad (2.161)$$

la dernière égalité découlant du fait que $\mathbf{x}'$ est la solution du système linéaire. Une manière de résoudre ce dernier pourrait donc être de générer une base de vecteurs $\bar{\mathbf{A}}$ -conjugués et de calculer l'ensemble des coefficients α_i . Bien qu'elle soit exacte en principe, cette approche n'est pas très utile en pratique car elle demande beaucoup de temps de calcul et d'espace mémoire.

Plutôt que de chercher à résoudre directement le système, il est plus avantageux de voir la méthode du gradient conjugué comme un algorithme itératif dans lequel on choisit une solution de départ $\mathbf{x}_0$, a priori quelconque mais qui idéalement doit être le plus proche possible de la vraie solution $\mathbf{x}'$, et de corriger cette dernière à chaque étape de l'algorithme dans une direction $\bar{\mathbf{A}}$ -conjuguée. On génère ainsi la base au fur à mesure des itérations jusqu'à ce que la solution soit suffisamment proche de $\mathbf{x}'$, c'est-à-dire lorsque l'on a atteint la tolérance voulue sur l'erreur. Il est à noter que si l'espace est à n dimensions, une solution exacte (aux erreurs d'arrondi près) est obtenue après n itérations de l'algorithme.

Pour générer les directions $\bar{\mathbf{A}}$ -conjuguées, on peut supposer sans perte de généralité que la solution de départ $\mathbf{x}_0$ est le vecteur nul. Nous avons vu que la recherche de la solution revient à trouver le minimum de la forme quadratique (2.157). Pour se rapprocher de la solution à partir

du point $\mathbf{x}_0$, il faut donc se diriger vers ce minimum, c'est-à-dire prendre comme direction $\bar{A}$ -conjuguée l'opposé du gradient au point $\mathbf{x}_0 = 0$. Celui est donné par (2.158) et le premier vecteur de base est donc

$$\mathbf{p}_1 = \mathbf{b}. \quad (2.162)$$

Si l'on définit le résidu à l'étape k comme étant

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{b} - \bar{A}\mathbf{x}_k, \quad (2.163)$$

qui représente la direction de plus forte décroissance de la forme quadratique au point $\mathbf{x}_k$, les autres vecteurs de la base sont donnés par

$$\mathbf{p}_k = \mathbf{r}_k - \sum_{i < k} \frac{\langle \mathbf{p}_i | \bar{A} \mathbf{r}_k \rangle}{\langle \mathbf{p}_i | \bar{A} \mathbf{p}_i \rangle} \mathbf{p}_i, \quad (2.164)$$

étant donné que les $\mathbf{p}_k$ doivent être $\bar{A}$ -conjugués entre eux. Une fois la direction suivante $(k+1)$ déterminée, la correction à la solution est obtenue en opérant

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \alpha_k \mathbf{p}_k, \quad (2.165)$$

avec

$$\alpha_k = \frac{\langle \mathbf{p}_k | \mathbf{b} \rangle}{\langle \mathbf{p}_k | \bar{A} \mathbf{p}_k \rangle} = \frac{\langle \mathbf{p}_k | \mathbf{r}_{k-1} \rangle}{\langle \mathbf{p}_k | \bar{A} \mathbf{p}_k \rangle}, \quad (2.166)$$

la dernière égalité étant obtenue en remarquant que $\mathbf{x}_{k-1}$ et $\mathbf{p}_k$ sont $\bar{A}$ -conjugués par construction.

Algorithme

Les équations (2.163)-(2.166) forment la base de l'approche itérative de la méthode des gradients conjugués. En pratique, elle nécessite de conserver l'ensemble des directions $\bar{A}$ -conjuguées et d'effectuer un grand nombre de produits matrice-vecteur à chaque étape. Comme nous allons le montrer ci-dessous, il est possible de restreindre ce nombre de produit si l'on impose que les résidus soient mutuellement $\bar{A}$ -conjugués. La méthode des gradients conjugués devient alors une technique très efficace pour résoudre un système linéaire et nous allons maintenant en dériver l'algorithme final.

En vertu de (2.165), le résidu à l'étape $k+1$ peut s'écrire

$$\mathbf{r}_{k+1} = \mathbf{r}_k - \alpha_k \bar{A} \mathbf{p}_k, \quad (2.167)$$

et est, par construction, $\bar{A}$ -conjugué à l'ensemble des $\mathbf{p}_i$ tels que $i < k$. L'équation (2.164) se réduit alors à

$$\mathbf{p}_{k+1} = \mathbf{r}_{k+1} + \beta_k \mathbf{p}_k, \quad (2.168)$$

avec

$$\beta_k = -\frac{\langle \mathbf{p}_k | \bar{\mathbf{A}} \mathbf{r}_{k+1} \rangle}{\langle \mathbf{p}_k | \bar{\mathbf{A}} \mathbf{p}_k \rangle}. \quad (2.169)$$

En utilisant (2.167) et (2.154), le numérateur de ce coefficient peut être ré-écrit sous la forme

$$\langle \mathbf{p}_k | \bar{\mathbf{A}} \mathbf{r}_{k+1} \rangle = \frac{-1}{\alpha_k} \langle \mathbf{r}_{k+1} | \mathbf{r}_{k+1} \rangle, \quad (2.170)$$

si l'on impose que $\langle \mathbf{r}_k | \bar{\mathbf{A}} \mathbf{r}_{k+1} \rangle = 0$. Grâce à (2.167) et (2.168), le dénominateur devient

$$\langle \mathbf{p}_k | \bar{\mathbf{A}} \mathbf{p}_k \rangle = \frac{1}{\alpha_k} \langle \mathbf{r}_k | \mathbf{r}_k \rangle, \quad (2.171)$$

car $\langle \mathbf{p}_{k-1} | \bar{\mathbf{A}} \mathbf{p}_k \rangle = 0$ et le coefficient s'exprime dès lors comme

$$\beta_k = \frac{\langle \mathbf{r}_{k+1} | \mathbf{r}_{k+1} \rangle}{\langle \mathbf{r}_k | \mathbf{r}_k \rangle}. \quad (2.172)$$

Grâce à ces manipulations et au fait que l'on impose que les résidus soient mutuellement $\bar{\mathbf{A}}$ -conjugués, on obtient finalement l'algorithme (2.1). On remarque dans ce dernier que l'utilisateur peut choisir une tolérance d'erreur, donnée par ϵ_{tol} et calculée sur le résidu, ainsi qu'un nombre maximal k_{max} d'itérations. On voit également que l'algorithme ne requiert plus qu'un seul produit matrice-vecteur par itération et ne demande de conserver que les $\mathbf{x}$, $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$ calculés à l'étape précédente, ce qui réduit considérablement l'espace mémoire nécessaire. La complexité de l'algorithme sera donc $O(n^2 m)$ pour une matrice de taille $n \times n$ si la convergence est atteinte après m itérations. Cette complexité peut donc être très inférieure à celle d'une inversion directe qui est de l'ordre $O(n^3)$. C'est pourquoi elle est utilisée en BEM et DDA dont les temps de calcul deviennent respectivement de l'ordre $V^{\frac{4}{3}}$ et V^2 si V est le volume de la particule. En pratique, les matrices traitées par le BEM et le DDA ne sont pas des matrices réelles et symétriques. On a donc recours à une forme alternative des gradients conjugués valable pour des matrices complexes non-symétriques. Cette variante, appelée méthode des gradients bi-conjugués stabilisée (BiCGStab), résout en parallèle le problème initial $\bar{\mathbf{A}} \mathbf{x} = \mathbf{b}$ et son dual $\bar{\mathbf{A}}^t \mathbf{x}^* = \mathbf{b}^*$ en utilisant une forme particulière des résidus qui permet d'améliorer la stabilité et la convergence de l'algorithme. Le lecteur intéressé par les détails techniques peut se référer à [62].

Algorithme 2.1 Méthode des gradients conjugués

```

 $k \leftarrow 0, \mathbf{x} \leftarrow 0, \mathbf{r} \leftarrow \mathbf{b}, \delta \leftarrow \langle \mathbf{r} | \mathbf{r} \rangle$ 
while  $(\sqrt{\delta} > \epsilon_{\text{tol}})$  and  $(k < k_{\text{max}})$  do
   $k \leftarrow k + 1$ 
  if  $(k = 1)$  then
     $\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{r}$ 
  else
     $\beta \leftarrow \delta / \delta_{\text{old}}$ 
     $\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{r} + \beta \mathbf{p}$ 
  end if
   $\mathbf{w} \leftarrow \bar{A} \mathbf{p}$ 
   $\alpha \leftarrow \delta / \langle \mathbf{p} | \mathbf{w} \rangle$ 
   $\mathbf{x} \leftarrow \mathbf{x} + \alpha \mathbf{p}$ 
   $\mathbf{r} \leftarrow \mathbf{r} - \alpha \mathbf{w}$ 
   $\delta_{\text{old}} \leftarrow \delta$ 
   $\delta \leftarrow \langle \mathbf{r} | \mathbf{r} \rangle$ 
end while

```

2.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons exposé les différentes méthodes numériques de résolution des équations de Maxwell les plus couramment utilisées pour l'étude des propriétés de réponse de nanoparticules métalliques. Parmi ces méthodes, on retrouve :

- la théorie de Mie généralisée, un cadre formel adapté aux problèmes de diffusion multiples mais limité aux particules sphéroïdales ;
- la méthode des éléments finis aux frontières, basée sur une discrétisation de la surface et sur l'utilisation des fonctions de Green ;
- l'approximation des dipôles discrets, qui découle de la discrétisation en éléments cubiques de la formulation en intégrale de volume ;
- et les différences finies en domaine temporel, une approche qui vise à résoudre directement les équations de Maxwell discrétisée dans l'espace et le temps.

En plus du formalisme de base, nous avons également discuté des forces et des faiblesses de chacune des approches (voir tableau 2.1). Finalement, la méthode du gradient conjugué a été exposée. Cette dernière est généralement utilisée pour résoudre numériquement de grands systèmes d'équations linéaires en raison du gain de temps qu'elle offre par rapport à la résolution par inversion directe.

	Matrice T	BEM	DDA	FDTD
Avantages	• précision numérique • bien adapté pour la diffusion multiple • ré-utilisation de la matrice T	• peu gourmand en ressources informatiques • possibilité d'utiliser des grilles adaptatives	• discrétisation simple • particules quelconques • implémentation simple	• spectre complet en un calcul • simplicité d'implémentation • particules quelconques
Inconvénients	• limité aux géométries sphéroïdales • implémentation complexe	• discrétisation complexe • implémentation complexe	• gourmand en ressources informatiques • limité aux grilles cubiques	• limité aux fonctions diélectriques analytiques • nécessite un domaine spatial étendu • gourmand en ressources informatiques

TABLE 2.1 – Comparaison des différentes méthodes numériques utilisées dans l'étude des propriétés optiques des particules.

Deuxième partie

Développements et applications

Chapitre 3

Méthodes numériques pour les systèmes complexes

3.1 Motivation

Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution numérique des équations de Maxwell appliquée aux cas des nanoparticules métalliques peut se faire de différentes façons, chacune possédant ses avantages et ses inconvénients. En particulier, l'approche des dipôles discrets se révèle être une méthode efficace lorsque l'on s'intéresse à des particules isolées de formes arbitraires. A contrario, le formalisme des matrices de transition offre un cadre naturel pour l'étude de systèmes denses composés de particules sphériques en interaction. Obtenir une méthode générale permettant de traiter de manière efficace des systèmes de particules couplées de formes arbitraires revient donc à créer une sorte de méthode hybride dont le DDA serait une approximation lorsque le nombre de particules tend vers 1 et dont les matrices $\bar{T}$ seraient l'approximation lorsque la forme des particules devient sphérique.

Afin d'atteindre cet objectif, deux possibilités ont été explorées dans le cadre de cette thèse. La première est basée sur le formalisme des matrices de transition et fait usage de l'approximation dipolaire dans la description des particules pour en calculer une matrice $\bar{T}$ individuelle qui est ensuite utilisée pour le couplage inter-particule. La seconde, quant à elle, est basée sur un développement limité en modes propres du formalisme DDA.

En pratique, c'est cette seconde approche qui a été retenue et ce pour des raisons pratiques que nous allons maintenant détailler.

3.2 Première approche : méthode hybride $\bar{T}$ -DDA

Formalisme

Nous désirons construire un cadre formel et pratique permettant d'étudier les propriétés de réponse de systèmes complexes. La première voie que nous avons exploré, la plus naturelle à mettre en oeuvre, consiste à utiliser le DDA pour calculer la matrice $\bar{T}$ d'une particule de forme

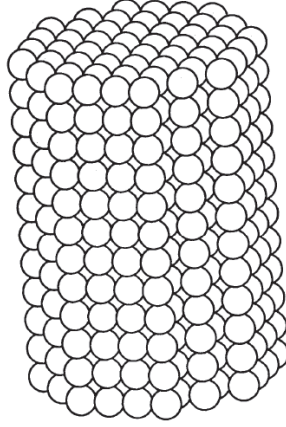


FIGURE 3.1 – Une particule vue comme un ensemble de petites sphères dipolaires.

arbitraire. Une fois celle-ci connue, on peut réaliser le couplage entre les différentes particules du système via le formalisme classique des matrices de transition exposé au chapitre 2. Ce dernier étant bien établi, il reste à déterminer la façon dont il est possible de calculer une matrice $\bar{T}$ en DDA, problème qui a été résolu en 2002 par Mackowski [63].

L'idée de base consiste à imaginer qu'une particule de forme quelconque peut être vue comme un ensemble compact de N petites sphères, comme l'illustre la figure 3.1, dont les réponses individuelles sont essentiellement dipolaires. Cette description n'est évidemment pas sans rappeler l'approche des dipôles discrets dont elle s'inspire fortement. Vu sous cet angle, la diffusion par la particule devient alors un problème de diffusions multiples pour lequel on peut utiliser le formalisme des matrices de transition pour obtenir la matrice $\bar{T}$ décrivant la particule entière.

Plus précisément, si à chaque petite sphère correspond un moment dipolaire, le développement du champ diffusé par celle-ci se limite au premier ordre. Suivant l'équation (2.56), on peut donc écrire

$$\mathbf{E}_{\text{dif}}^j(\omega) = \sum_{m=-1}^1 q_{1m}^j(\omega) N_{1m}(\mathbf{k}\mathbf{r}_j), \quad j = 1, \dots, N, \quad (3.1)$$

où les coefficients p_{lm} sont nuls car reliés à la composante magnétique. L'utilisation de petites sphères nous permet d'utiliser le résultat de Mie, équations (2.28) et (2.29), qui stipule que les éléments de la matrice de transition d'une sphère dipolaire sont de la forme

$$T_{1m,1m'}^j = t_j \delta_{m,m'}, \quad (3.2)$$

où le coefficient de Mie t_j est donné par

$$t_j = \frac{ik^3}{6\pi} \alpha_j, \quad (3.3)$$

avec α_j la polarisabilité du dipôle j . Cette dernière, comme en DDA, est liée à la fonction diélectrique via la relation de Clausius-Mossotti (2.94).

Ce développement limité au premier ordre simplifie considérablement le système d'équations

(2.62) qui devient

$$\mathbf{q}_1^j = \bar{T}_{1,1}^j \left[\mathbf{b}_1^{j0} + \sum_{i \neq j} \bar{A}_{1,1} (k\mathbf{R}_{ji}) \mathbf{q}_1^i \right], \quad (j = 1, \dots, N), \quad (3.4)$$

où $\mathbf{q}_1^j = (q_{1,m=-1}^j, q_{1,m=0}^j, q_{1,m=+1}^j)$ et qui, comme en DDA, est un système à $3N$ dimensions que l'on peut résoudre numériquement pour obtenir

$$\mathbf{q}_1^j = \sum_{i=1}^N \bar{T}_{1,1}^{ji} \mathbf{b}_1^{i0}, \quad (j = 1, \dots, N). \quad (3.5)$$

La construction de la matrice T de la particule se réalise grâce à l'équation (2.74) qui, dans le cas particulier de la limite dipolaire, s'écrit

$$\bar{T} = \sum_{i,j=1}^N \begin{bmatrix} \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{0j}) \bar{T}_{1,1}^{ji} \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{i0}) & \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{0j}) \bar{T}_{1,1}^{ji} \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{i0}) \\ \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{0j}) \bar{T}_{1,1}^{ji} \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{i0}) & \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{0j}) \bar{T}_{1,1}^{ji} \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{i0}) \end{bmatrix}. \quad (3.6)$$

Remarquons que si les matrices $\bar{T}_{1,1}^{ji}$ sont des matrices 3×3 , ce n'est pas le cas de la matrice $\bar{T}$ totale qui peut être étendue à n'importe quel ordre (l, m) grâce aux coefficients de translation $\text{Rg}\bar{A}$ et $\text{Rg}\bar{B}$. En effet, de manière explicite, un élément de la matrice $\bar{T}$ est donné par

$${}^{\alpha\beta}T_{lm,l'm'} = \sum_{j=1}^N \sum_{n=-1}^1 J_{lm,1n}^\alpha(k\mathbf{R}_{0j}) \sum_{i=1}^N \sum_{n'=-1}^1 T_{1n,1n'}^{ji} J_{1n',l'm'}^\beta(k\mathbf{R}_{i0}), \quad (3.7)$$

où

$$J_{lm,l'm'}^\alpha(k\mathbf{R}_{ij}) = \begin{cases} \text{Rg}\bar{B}_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{ij}), & \text{si } \alpha = 1 \\ \text{Rg}\bar{A}_{lm,l'm'}(k\mathbf{R}_{ij}), & \text{si } \alpha = 2 \end{cases}.$$

En pratique, les matrices $\bar{T}_{1,1}^{ji}$ n'ont pas besoin d'être calculées. En effet, en utilisant les équations (3.5) et (2.73), le système (3.4) peut se ré-écrire sous la forme

$$\sum_{i=1}^N \bar{\Lambda}^{ji} \sum_{l=1}^N \bar{T}_{1,1}^{il} [\text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{l0}) \mathbf{a} + \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{l0}) \mathbf{b}] = \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{j0}) \mathbf{a} + \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{j0}) \mathbf{b}, \quad (j = 1, \dots, N), \quad (3.8)$$

avec

$$\bar{\Lambda}^{ji} = [\bar{T}_{1,1}^j]^{-1} \delta_{ji} - \bar{A}_{1,1}(k\mathbf{R}_{ji}) (1 - \delta_{ji}), \quad (3.9)$$

et où les vecteurs $\mathbf{a}$ et $\mathbf{b}$ contiennent les coefficients d'expansion du champ appliqué développé autour de l'origine de la particule. Ceux-ci étant indépendants, le système initial se scinde en deux sous-systèmes

$$\sum_{i=1}^N \bar{\Lambda}^{ji} \sum_{l=1}^N \bar{T}_{1,1}^{il} \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{l0}) = \text{Rg}\bar{B}(k\mathbf{R}_{j0}), \quad (j = 1, \dots, N), \quad (3.10)$$

$$\sum_{i=1}^N \bar{\Lambda}^{ji} \sum_{l=1}^N \bar{T}_{1,1}^{il} \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{l0}) = \text{Rg}\bar{A}(k\mathbf{R}_{j0}), \quad (j = 1, \dots, N), \quad (3.11)$$

qui peuvent être ramenés sous une forme explicite unique

$$\sum_{i=1}^N \sum_{n=-1}^1 \Lambda_{1m,1n}^{ji} \sum_{l=1}^N \sum_{n'=-1}^1 T_{1n,1n'}^{il} J_{1n',l'm'}^{\beta} (k\mathbf{R}_{l0}) = J_{1m,l'm'}^{\beta} (k\mathbf{R}_{j0}), \quad (j = 1, \dots, N). \quad (3.12)$$

Les matrices $\bar{\Lambda}^{ji}$ et les éléments $J_{1m,l'm'}^{\beta} (k\mathbf{R}_{j0})$ étant connus, cette équation montre qu'il n'est pas nécessaire de calculer explicitement les matrices $\bar{T}_{1,1}^{il}$ et qu'il y a autant de systèmes $3N \times 3N$ à résoudre qu'il y a de « colonnes » (β, l', m') à déterminer dans la matrice ${}^{\alpha\beta}T_{lm,l'm'}$. Soit ${}^{\beta}\mathbf{T}_{l'm'}$, le vecteur solution du système ci-dessus. Les éléments de la matrice $\bar{T}$ de la particule sont alors donnés par la contraction

$${}^{\alpha\beta}T_{lm,l'm'} = \sum_{j=1}^N \sum_{n=-1}^1 J_{lm,1n}^{\alpha} (k\mathbf{R}_{0j}) {}^{\beta}T_{1n,l'm'}^j \quad (3.13)$$

en vertu de (3.7).

Analyse de la méthode

En résumé, le calcul d'un élément de la matrice $\bar{T}$ d'une particule vue comme un ensemble de sphères dipolaires nécessite de résoudre le système

$$\bar{\Lambda} \left| {}^{\beta}\mathbf{T}_{l'm'} \right\rangle = \left| \mathbf{J}_{l'm'}^{\beta} \right\rangle, \quad (3.14)$$

et de calculer le produit scalaire

$${}^{\alpha\beta}T_{lm,l'm'} = \left\langle \mathbf{J}_{lm}^{\alpha} \left| {}^{\beta}\mathbf{T}_{l'm'} \right\rangle. \quad (3.15)$$

La notation en « bra-ket » a été utilisée pour illustrer l'aspect vectoriel du formalisme et simplifier les notations. Ce processus doit être répété pour l'ensemble des coefficients de la matrice et dépend donc de l'ordre maximal d'expansion des champs, ce dernier étant lui-même dépendant de la géométrie de la particule. Si cet ordre maximal est $l_{\max}$ et que la matrice $\bar{T}$ est carrée¹, le nombre d'éléments à calculer est $(l_{\max}^2 + 2l_{\max})^2$, étant donné qu'à chaque l correspond $2l + 1$ coefficients. Dans un système à une particule, la méthode exposée ci-dessus a donc un temps de calcul pour une énergie qui est proportionnel à $O(l_{\max}^2 N^2)$ si l'algorithme des gradients conjugués est utilisé pour résoudre le système linéaire. Si cela peut apparaître inefficace comparé au DDA standard, dont le temps de calcul de la solution est de l'ordre de $O(N^2)$, il est à remarquer que la construction de la matrice $\bar{T}$ pour une particule donnée ne doit se faire qu'une seule fois pour chaque énergie. En effet, rappelons-nous que la matrice $\bar{T}$ est complètement indépendante du champ appliqué et qu'elle peut être stockée pour être ré-utilisée dans des calculs ultérieurs.

Dans le cas d'un système de N_{part} particules identiques composées de N_{dip} dipôles, la méthode hybride $\bar{T}$ -DDA demande de calculer la matrice $\bar{T}$ jusqu'à un certain ordre $l_{\max}$, opération de com-

1. Une matrice T carrée implique que les développements du champ appliqué et du champ diffusé possèdent le même nombre de coefficients.

plexité $O(l_{\max}^2 N_{\text{dip}}^2)$, et d'ensuite effectuer le couplage multipolaire via l'équation (2.62) dont la résolution est de l'ordre de $O(l_{\max}^4 N_{\text{part}}^2)$. La complexité totale de la méthode hybride est donc de l'ordre de $O(l_{\max}^2 N_{\text{dip}}^2 + l_{\max}^4 N_{\text{part}}^2)$ au lieu de $O(N_{\text{dip}}^2 N_{\text{part}}^2)$ comparé au DDA standard. Pour des systèmes composés d'un grand nombre de particules, on a donc un rapport de performance

$$\gamma \propto \frac{N_{\text{dip}}^2}{l_{\max}^4}, \quad (3.16)$$

entre le DDA et la méthode hybride. Lorsque ce rapport est supérieur à 1, la méthode hybride est plus performante que le DDA standard et inversement lorsque le rapport est inférieur à 1. La limite entre les deux méthodes s'obtient lorsque le rapport est égal à 1. Cette condition permet d'obtenir la relation $l_{\max} = \sqrt{N_{\text{dip}}}$ entre l'ordre maximal pour lequel la méthode hybride est au moins aussi performante que le DDA et le nombre de dipôles d'une particule du système. La courbe noire de la figure 3.2 illustre cette frontière pour des valeurs typiques du nombre de dipôles. Dans la zone située en-dessous de cette courbe, la méthode hybride est plus performante que le DDA et inversement pour la zone située au-dessus de la courbe. En pratique, le nombre de dipôles par particule est de l'ordre de 15000 et on dépasse rarement un $l_{\max}$ de 50, hormis pour des systèmes très complexes. La figure 3.2 indique donc clairement l'intérêt, en terme de performance, d'utiliser l'approche $\bar{T}$ -DDA pour des systèmes composés d'un grand nombre de particules.

Bien que cette approche permette de construire la matrice $\bar{T}$ d'une particule de forme quelconque, nous nous sommes aperçus qu'elle souffre du défaut inhérent à l'utilisation d'une base de fonctions sphériques, à savoir que le développement du champ diffusé dans cette base n'est valable qu'à l'extérieur d'une sphère entourant complètement la particule. Le calcul du champ proche pour une particule avec un grand rapport d'aspect reste donc problématique et limite le domaine d'application de la méthode à des ensembles de particules peu denses dont les rapports d'aspect sont proches de l'unité.

3.3 Deuxième approche : décomposition en modes propres

Ces développements ont été publiés dans [64].

Formalisme à une particule

Pour pallier aux limitations de la méthode hybride $\bar{T}$ -DDA, une autre approche a été envisagée. L'idée principale de celle-ci, basée sur les travaux originaux de Markel [59], consiste à se dire que parmi l'ensemble des dipôles constituant la particule, seule une petite partie d'entre-eux contribuent de manière significative à la réponse totale de la particule soumise à une excitation extérieure. Cela se justifie par le fait que le champ proche est intense à certains endroits près de la surface de la particule tandis qu'il est pratiquement nul à d'autres. On peut donc légitimement penser que les dipôles localisés aux endroits où le champ proche est intense suffisent à obtenir les propriétés de réponse de la particule, au moins dans une première approximation. De plus, la

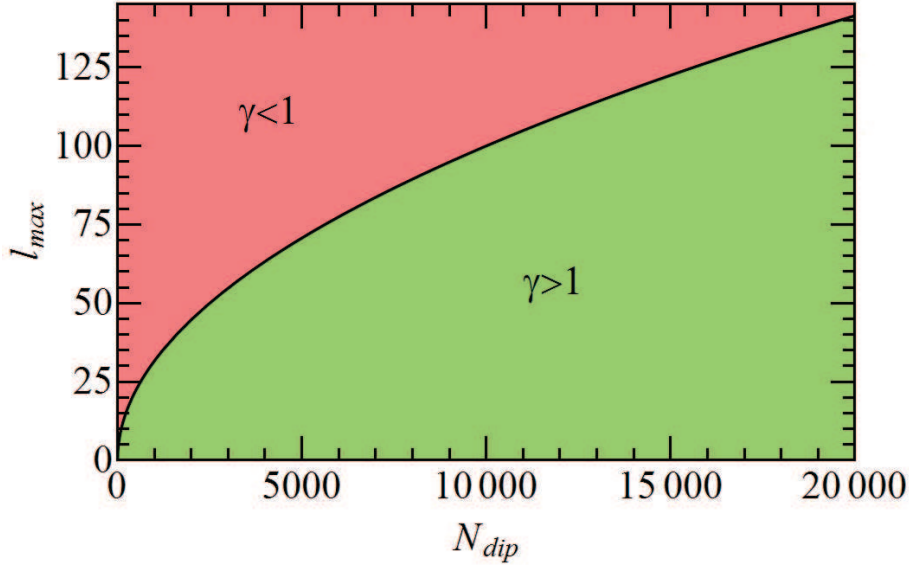


FIGURE 3.2 – Limite de validité de la méthode hybride.

localisation du champ proche est fonction de la géométrie de la particule, ce qui implique que le choix des dipôles doit aussi être fonction de cette géométrie. Formellement, ces idées se traduisent par l'utilisation d'une base finie de vecteurs (ou modes) propres dans laquelle on développe les quantités physiques impliquées dans le DDA et dont les contributions successives à la réponse totale sont de plus en plus faibles.

Supposons une particule de forme quelconque et introduisons la matrice $\overline{\mathbf{M}}$, décrivant les interactions entre les dipôles qui la constituent, définie par

$$\overline{\mathbf{M}}(\omega) = \begin{bmatrix} \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha_1(\omega)} \overline{\mathbf{I}}_{3 \times 3} & \cdots & -\frac{k^2}{\varepsilon_0} \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_N, \omega) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ -\frac{k^2}{\varepsilon_0} \overline{\mathbf{G}}_0(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_1, \omega) & \cdots & \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha_N(\omega)} \overline{\mathbf{I}}_{3 \times 3} \end{bmatrix}, \quad (3.17)$$

où $\overline{\mathbf{G}}_0$ est donné par (1.63) et $\alpha_j(\omega)$ est la polarisabilité dipolaire (2.94). La dépendance en ω de cette matrice traduit le fait qu'elle prend en compte les interactions retardées entre les dipôles (via $\overline{\mathbf{G}}_0$) et qu'elle a donc un caractère totalement électrodynamique. Le système d'équations (2.95) à résoudre en DDA s'écrit ²

$$\overline{\mathbf{M}}|\mathbf{P}\rangle = |\mathbf{E}_{\text{app}}\rangle, \quad (3.18)$$

où $|\mathbf{E}_{\text{app}}\rangle$ et $|\mathbf{P}\rangle$ sont des vecteurs à $3N$ composantes qui contiennent respectivement le champ appliqué et les moments dipolaires des N éléments de discrétisation. Définissons maintenant la

2. Pour faciliter l'écriture, la dépendance explicite en ω a été omise dans la notation en bra-ket.

matrice géométrique $\overline{Q}$ comme étant la limite électrostatique à trace nulle de $\overline{M}$, c'est-à-dire

$$\overline{Q} = \overline{M}|_{kr \rightarrow 0} - \begin{bmatrix} \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha_1(\omega)} \mathbf{I}_{3 \times 3} & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha_N(\omega)} \mathbf{I}_{3 \times 3} \end{bmatrix}. \quad (3.19)$$

La raison pour laquelle nous avons pris cette définition est qu'elle permet de s'affranchir de la dépendance en fréquence. Par construction, cette matrice est symétrique et ne dépend que des distances relatives $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ entre les constituants de la particule. Elle est donc caractéristique de la géométrie de la particule. Introduisons les vecteurs propres $|\mathbf{q}_l\rangle$ tels que

$$\overline{Q}|\mathbf{q}_l\rangle = q_l|\mathbf{q}_l\rangle, \quad l = 1, \dots, 3N, \quad (3.20)$$

et puisque $\overline{Q}$ est symétrique, ceux-ci forment un ensemble complet de vecteurs orthogonaux. On peut donc les prendre comme base de l'espace à $3N$ dimensions et écrire le champ appliqué et le moment dipolaire comme une somme tronquée du type

$$|\mathbf{E}_{\text{app}}\rangle = \sum_{l=1}^{l_{\max}} e_l |\mathbf{q}_l\rangle, \quad (3.21)$$

$$|\mathbf{P}\rangle = \sum_{l=1}^{l_{\max}} p_l |\mathbf{q}_l\rangle. \quad (3.22)$$

où $1 \leq l_{\max} \leq 3N$ est le nombre de vecteurs propres utilisés dans le développement. La matrice géométrique $\overline{Q}$ étant indépendante de la fréquence, les vecteurs propres de la base sont également indépendants de la fréquence et il n'est nécessaire de les calculer qu'une seule fois pour une géométrie donnée. En insérant les expressions précédentes dans (3.18) et en projetant sur $\langle \mathbf{q}_l|$, on obtient

$$\sum_{l'=1}^{l_{\max}} m_{ll'} p_{l'} = e_l, \quad (3.23)$$

avec les coefficients $m_{ll'} = \langle \mathbf{q}_l | \overline{M} | \mathbf{q}_{l'} \rangle$. Soulignons le fait que si les vecteurs propres de la base de décomposition sont indépendants de ω , ce n'est pas le cas des différents coefficients (e_l , $p_{l'}$ et $m_{ll'}$) qui conservent leur caractère électrodynamique.

Une fois les vecteurs propres connus, le calcul des dipôles se fait donc en résolvant le système (3.23) dont la taille est déterminée par le paramètre $l_{\max}$. L'efficacité de la méthode est donc conditionnée par celui-ci. En pratique, il peut être beaucoup plus petit que $3N$ à la condition de bien choisir les $l_{\max}$ modes propres $|\mathbf{q}_l\rangle$. Dans ce contexte, « bien choisir » signifie prendre les modes propres qui contribueront le plus à la réponse totale $|\mathbf{P}\rangle$ pour un champ $|\mathbf{E}_{\text{app}}\rangle$ donné.

Pour faciliter la discussion, nous allons supposer que la particule est homogène et isotrope et se situe dans le vide ($\varepsilon_m = 1$). Ce faisant, chaque dipôle peut être décrit par la même polarisabilité scalaire α . Ceci posé, les modes les plus importants sont ceux qui donnent les $l_{\max}$ plus grandes

valeurs du rapport

$$\kappa_l = \left| \frac{e_l}{\varepsilon_0 q_l + \frac{1}{\alpha}} \right|, \quad (3.24)$$

où $e_l = \langle \mathbf{q}_l | \mathbf{E}_{\text{app}} \rangle$. La justification physique de ce critère est la suivante : κ_l représente la probabilité d'excitation du mode propre l par le champ appliqué à la fréquence ω . Elle tient compte de la compatibilité des symétries du champ appliqué et de la particule, traduite par le fait que e_l doit être non nul, et d'une polarisabilité effective du mode propre donnée par³

$$\alpha_l = \frac{1}{\varepsilon_0 q_l + \frac{1}{\alpha}} = \frac{\alpha}{\varepsilon_0 q_l \alpha + 1}, \quad (3.25)$$

et qui caractérise la réponse intrinsèque de ce mode. Le critère qui consiste à prendre les κ_l maximum peut donc être vu comme une façon de choisir les modes les plus « excitables » par le champ appliqué. Des travaux récents menés par Fung et ses collaborateurs [65] ont montré que c'est bien le produit de e_l et α_l qui donne le meilleur critère de sélection, contrairement aux travaux originaux de Markel [59] dans lesquels il ne considérait que la contribution de la polarisabilité effective.

Généralisation à un nombre quelconque de particules

Une des forces de l'approche exposée ci-dessus est sa simplicité à se généraliser à des ensembles quelconques de N_{part} particules. En effet, pour cela, il suffit d'associer à chaque particule μ une matrice $\overline{\mathbf{M}}^\mu$ et de généraliser (3.18) en écrivant

$$\overline{\mathbf{M}}^\mu |\mathbf{P}^\mu\rangle = |\mathbf{E}_{\text{app}}^\mu\rangle + \sum_{\nu \neq \mu} \overline{\mathbf{\Lambda}}^{\mu\nu} |\mathbf{P}^\nu\rangle, \quad \mu = 1, \dots, N_{\text{part}}, \quad (3.26)$$

où $\overline{\mathbf{\Lambda}}^{\mu\nu}$ est une matrice de couplage donnée par

$$\overline{\mathbf{\Lambda}}^{\mu\nu}(\omega) = -\frac{k^2}{\varepsilon_0} \begin{bmatrix} \overline{\mathbf{G}}_0^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \omega) & \cdots & \overline{\mathbf{G}}_0^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{N_\nu}, \omega) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \overline{\mathbf{G}}_0^{\mu\nu}(\mathbf{r}_{N_\mu}, \mathbf{r}_1, \omega) & \cdots & \overline{\mathbf{G}}_0^{\mu\nu}(\mathbf{r}_{N_\mu}, \mathbf{r}_{N_\nu}, \omega) \end{bmatrix}, \quad (3.27)$$

dans laquelle $\overline{\mathbf{G}}_0^{\mu\nu}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ est le propagateur qui connecte le dipôle j de la particule ν au dipôle i de la particule μ . Ces équations montrent que, dans cette approche, les particules du système sont vues comme indépendantes mais en interaction les unes avec les autres, contrairement au DDA standard dans lequel les particules sont vues comme un tout indivisible.

En procédant de la même façon que précédemment, c'est-à-dire en développant $|\mathbf{E}_{\text{app}}^\mu\rangle$ et $|\mathbf{P}^\nu\rangle$

3. Remarquons que $\varepsilon_0 q_l$ a les dimensions inverses d'une polarisabilité.

dans leurs bases respectives

$$|\mathbf{E}_{\text{app}}^\mu\rangle = \sum_{l=1}^{l_{\text{max}}} e_l^\mu |\mathbf{q}_l^\mu\rangle, \quad (3.28)$$

$$|\mathbf{P}^\nu\rangle = \sum_{l=1}^{l_{\text{max}}} p_l^\nu |\mathbf{q}_l^\nu\rangle. \quad (3.29)$$

et en projetant sur $\langle \mathbf{q}_l^\mu |$, on obtient le système linéaire

$$\sum_{l'=1}^{l_{\text{max}}} m_{ll'}^\mu p_{l'}^\mu = e_l^\mu + \sum_{\nu \neq \mu} \sum_{l''=1}^{l_{\text{max}}} \lambda_{ll''}^{\mu\nu} p_{l''}^\nu, \quad \mu = 1, \dots, N_{\text{part}}, \quad (3.30)$$

où $m_{ll'}^\mu = \langle \mathbf{q}_l^\mu | \overline{\mathbf{M}}^\mu | \mathbf{q}_{l'}^\mu \rangle$, $e_l^\mu = \langle \mathbf{q}_l^\mu | \mathbf{E}_{\text{app}}^\mu \rangle$ et $\lambda_{ll''}^{\mu\nu} = \langle \mathbf{q}_l^\mu | \overline{\Lambda}^{\mu\nu} | \mathbf{q}_{l''}^\nu \rangle$ est un coefficient de couplage inter-particule dépendant de la fréquence. Si, a priori, rien n'impose de prendre un ordre maximal l_{max} identique pour chaque particule, ce choix est préférable car il mène à la construction d'un système carré de taille $l_{\text{max}} N_{\text{part}}$ que l'on peut résoudre, une fois l'ensemble des vecteurs et des valeurs propres connu, en utilisant sans crainte les techniques habituelles d'inversion ou, préférentiellement, la méthode itérative des gradients conjugués.

Le choix des vecteurs propres de la base se fait comme dans le cas à une particule. On prend, pour chaque particule du système, les l_{max} plus grandes valeurs de

$$\kappa_l^\mu = \left| \frac{e_l^\mu}{\varepsilon_0 q_l^\mu + \frac{1}{\alpha^\mu}} \right|, \quad (3.31)$$

avec q_l^μ les valeurs propres $(\overline{\mathbf{Q}}^\mu | \mathbf{q}_l^\mu) = q_l^\mu$ et α^μ la polarisabilité des dipôles de la particule μ .

Analyse de la méthode

Puisque les matrices géométriques $\overline{\mathbf{Q}}^\mu$ des particules sont uniquement fonctions des coordonnées relatives des dipôles et sont indépendantes de la fréquence ω , ainsi que de l'orientation et de la position absolue des particules, la diagonalisation d'une matrice $\overline{\mathbf{Q}}^\mu$ d'une particule donnée ne doit se faire qu'une seule et unique fois. Si le résultat est stocké, il peut être ré-utilisé dans tous les calculs ultérieurs portant sur des systèmes contenant cette particule dont la position absolue et l'orientation peuvent être modifiées à volonté. L'utilisation d'une base de décomposition indépendante de la fréquence permet de gagner du temps de calcul et n'enlève en rien le caractère électrodynamique du problème. En effet, les matrices d'interaction et de couplage sont dépendantes de la fréquence et ceci reste vrai pour les coefficients obtenus lors de la projection de ces matrices dans la base.

Afin d'analyser la complexité de la méthode, nous allons nous placer dans le cas d'un système comprenant N_{part} particules identiques composées de N_{dip} dipôles. Pour un tel système, le calcul des modes propres ne doit se faire qu'une seule fois et cette opération est de l'ordre de $O(N_{\text{dip}}^3)$. Cette étape effectuée, il est nécessaire de construire la matrice de couplage dont les élé-

ments sont $\lambda_{ll''}^{\mu\nu} = \langle \mathbf{q}_l^\mu | \bar{\Lambda}^{\mu\nu} | \mathbf{q}_{l''}^\nu \rangle$. Cette opération requiert $l_{\max}$ produits matrice-vecteur de complexité $O(N_{\text{part}}^2 N_{\text{dip}}^2)$ et $l_{\max}$ produits scalaires de complexité $O(N_{\text{part}} N_{\text{dip}})$. Cette étape croît donc comme $O(l_{\max} N_{\text{part}}^2 N_{\text{dip}}^2)$. Finalement, la résolution du système linéaire par la méthode des gradients conjugués se fait en $O(l_{\max}^2 N_{\text{part}}^2)$. Si le spectre à calculer contient N_ω fréquences, la complexité totale de l'approche en décomposition en modes propres est donc

$$O\left(N_{\text{dip}}^3 + N_\omega l_{\max} N_{\text{part}}^2 N_{\text{dip}}^2 + N_\omega l_{\max}^2 N_{\text{part}}^2\right), \quad (3.32)$$

alors que celle du DDA classique est $O(N_\omega N_{\text{it}} N_{\text{part}}^2 N_{\text{dip}}^2)$ où N_{it} est le nombre d'itérations nécessaire pour atteindre la convergence. A la limite où le nombre de particules devient grand, le rapport de performance est

$$\gamma' \propto \frac{N_{\text{it}}}{l_{\max}}. \quad (3.33)$$

Ceci montre que si le nombre d'itérations est plus grand que l'ordre de développement, alors la méthode de décomposition en modes propres est plus rapide que le DDA classique. Comparée à la méthode hybride, le rapport de performance est⁴

$$\gamma'' = \frac{\gamma'}{\gamma} \propto \frac{l_{\max}^3}{N_{\text{dip}}^2}. \quad (3.34)$$

Ce rapport sera inférieur à 1 pour toutes les valeurs raisonnables⁵ de $l_{\max}$ et N_{dip} , indiquant par là que la méthode $\bar{T}$ -DDA est plus performante que la décomposition en modes propres. Cependant, cette dernière ne souffre pas du problème de la sphère circonscrite et permet de calculer le champ proche diffusé par des particules de rapports d'aspect importants et donc de réaliser du couplage avec des distances d'interaction très petites (dans la limite de la discrétisation utilisée).

Algorithme et implémentation

La méthode de décomposition en modes propres a été implémentée dans un code appelé EVE. Ce code a été développé de zéro et est à l'heure actuelle fonctionnel et disponible gratuitement sous license libre. La figure 3.3 présente, de manière schématique, les différentes étapes de l'implémentation de l'algorithme.

Après une phase d'initialisation dans laquelle les variables sont allouées, le programme commence par lire les données qui décrivent le système à étudier et les paramètres du calcul, c'est-à-dire :

- les positions relatives des dipôles de chaque type de particules⁶,
- la position absolue du centre de chaque particule,

4. Le facteur N_{it} ayant été négligé dans l'évaluation de γ , il est ré-introduit ici par soucis de simplification des expressions.

5. Les gammes typiques sont $1 \leq l_{\max} \leq 50$ et $1000 \leq N_{\text{dip}} \leq 15000$.

6. Par « type de particules », on entend « géométrie ». Ainsi, deux particules sont de même type si elles ont la même géométrie.

- l’orientation absolue de chaque particule (caractérisée par les 3 angles d’Euler),
- les fonctions diélectriques dont sont composées les particules et la constante diélectrique du milieu environant,
- la gamme d’énergie du spectre et le nombre de points désirés,
- l’observable à calculer (perte d’énergie, cathodoluminescence ou extinction optique),
- l’énergie cinétique et le paramètre d’impact de l’électron (dans le cas de l’EELS ou de la CL),
- l’ordre maximal d’expansion ($l_{\max}$),
- les paramètres d’intégration pour la cathodoluminescence,
- la tolérance pour l’algorithme des gradients conjugués.

Afin de pouvoir effectuer les calculs aux énergies désirées, il est nécessaire d’interpoler les fonctions diélectriques. Ceci est réalisé à l’aide d’une routine de spline cubique dont l’algorithme est basé sur [66]. Vient ensuite une boucle sur le type de particules dans laquelle on teste la présence d’un fichier .ev qui contient l’ensemble des vecteurs et des valeurs propres de la matrice géométrique $\bar{Q}$ du type en cours de traitement. Si le test est positif, le programme lit le fichier contenant ces données. Dans le cas opposé, la matrice géométrique est construite à partir des positions relatives des dipôles et les vecteurs et valeurs propres sont calculés grâce à la routine DSYEV de Lapack⁷. Le résultat est ensuite stocké, si l’utilisateur le désire, dans un fichier .ev qui pourra être ré-utilisé dans un calcul ultérieur.

L’étape suivante est une boucle sur les énergies qui peut tourner de manière séquentielle ou parallèle grâce à l’utilisation de pragma OpenMP⁸, une interface de programmation pour le calcul en parallèle sur des architectures à mémoire partagée. Dans cette boucle, le champ appliqué est évalué pour l’ensemble des positions absolues des dipôles composant les particules du système. Ce résultat est ensuite utilisé dans une routine qui calcule les coefficients $e_l^\mu = \langle \mathbf{q}_l^\mu | \mathbf{E}_{\text{app}}^\mu \rangle$ grâce à la fonction Lapack CDOTC et qui sélectionne les $l_{\max}$ vecteurs de base suivant le critère (3.24) pour chacune des particules. Le programme construit alors les matrices $m_{ll'}^\mu = \langle \mathbf{q}_l^\mu | \bar{\mathbf{M}}^\mu | \mathbf{q}_{l'}^\mu \rangle$ et $\lambda_{ll''}^{\mu\nu} = \langle \mathbf{q}_l^\mu | \bar{\Lambda}^{\mu\nu} | \mathbf{q}_{l''}^\nu \rangle$. Les produits matrice-vecteur et les produits scalaires nécessaires à la réalisation de cette étape sont effectués à l’aide de la routine et de la fonction Lapack ZGEMV et CDOTC respectivement. La résolution du système linéaire ainsi construit est faite par la méthode des gradients conjugués (dont l’algorithme a été exposé au chapitre 2) et livre les coefficients p_l^μ dont la connaissance permet de calculer l’ensemble des dipôles $|\mathbf{P}^\mu\rangle$ qui composent le système. L’observable à évaluer est finalement obtenue en appliquant l’équation correspondante suivant que l’utilisateur désire l’extinction (2.121), la perte d’énergie (2.130) ou la cathodoluminescence (1.146).

Lorsque la boucle sur les énergies arrive à son terme, l’ensemble des résultats est rassemblé et sauvegardé dans un fichier qui peut être utilisé dans des traitements ultérieurs. Le programme se termine par une phase de finalisation qui consiste essentiellement à dé-allouer les variables utilisées.

7. <http://www.netlib.org/lapack/>

8. <http://openmp.org/wp/>

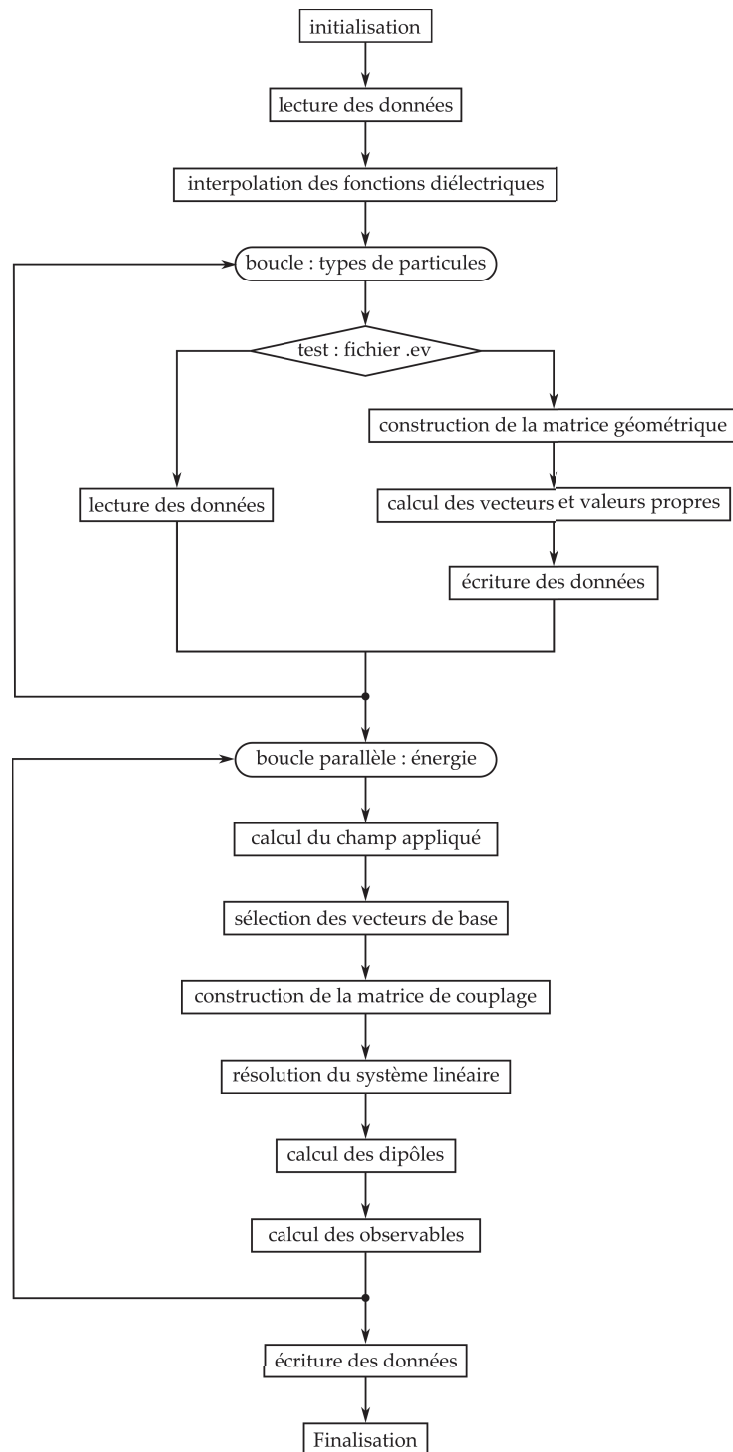


FIGURE 3.3 – Algorithme de la méthode de décomposition en modes propres implémenté et utilisé dans cette thèse.

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, deux approches ont été proposées pour remédier aux limitations des méthodes numériques existantes lorsqu'il s'agit d'étudier des systèmes complexes, c'est-à-dire des systèmes composés de plusieurs particules de formes arbitraires en interaction mutuelle. Ces deux approches utilisent une discrétisation en dipôles de type DDA à partir de laquelle on construit soit la matrice $\bar{T}$ de la particule, soit une base de décomposition en modes propres. Si la première se montre particulièrement rapide, elle ne s'applique pas aux formes arbitraires ou aux systèmes très compacts. La seconde, quant à elle, n'est pas aussi performante mais elle permet de traiter des particules arbitraires dans des systèmes compacts tout en apportant un gain de temps considérable par rapport au DDA standard. Pour ces raisons, c'est cette seconde approche qui a été retenue et, afin d'en démontrer les capacités, celle-ci a été appliquée à divers systèmes plasmoniques dont les résultats font l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 4

Applications aux systèmes plasmoniques

Ce chapitre a pour objectifs d'illustrer l'application de la méthode de décomposition en modes propres, développée au chapitre précédent, sur des systèmes plasmoniques simples et complexes et de comparer les résultats et les performances avec le DDA standard. Pour ce faire, différents types de systèmes sont considérés : des particules isolées, des systèmes de particules couplées et des systèmes avec substrat. Les calculs DDA standard ont été réalisés avec les codes DDSCAT pour l'optique et DDEELS pour les spectres de pertes d'énergie et de cathodoluminescence. Nous attirons l'attention sur le fait que les calculs de spectres de cathodoluminescence et les effets de substrat ont nécessité d'apporter des développements dans le code DDEELS. Ceux-ci ont été réalisés pendant cette thèse en parallèle du développement du code implémentant la méthode de décomposition en modes propres.

A la section (1.6), nous avons exposé les méthodes utilisées actuellement pour tenir compte des effets quantiques apparaissant dans les particules très petites (taille caractéristique inférieure à 10 nm) et les systèmes fortement couplés (distance de séparation inférieure à 1 nm). Ces méthodes sont principalement basées sur des calculs classiques avec une fonction diélectrique non-locale ou sur des calculs purement quantique (TDDFT). Dans cette thèse, nous n'avons pas tenu compte de ces effets et nous nous sommes concentrés sur le développement d'une méthode valable dans le cadre de l'approximation locale de la fonction diélectrique. Les résultats obtenus sont donc à prendre sous réserve de cette approximation, notre but étant de montrer que notre méthode donne des résultats comparables aux autres méthodes utilisant l'approximation locale.

4.1 Structures à base de carrés d'argent

Les résultats de cette section ont été publiés dans [64].

Particule isolée

Les géométries les plus simples à étudier en DDA sont celles qui peuvent être naturellement décomposées en un ensemble régulier de petits cubes. Si un cube paraît être un choix judicieux, nous lui préférons, dans un premier temps, un carré qui a l'avantage de posséder moins de

symétries que le cube et est donc plus simple à étudier. En effet, Fuchs a montré en 1975 que ce dernier possède un nombre infini de résonances dans le spectre optique [67] et le cube fait, à l'heure actuelle, encore l'objet de nombreuses recherches [17, 68–75]. De plus, nous faisons le choix de l'argent (fonction diélectrique tabulée tirée de [76]) comme matériau car celui-ci possède des résonances assez étroites dans la gamme visible que l'on peut facilement sonder à l'aide de lasers accordables en fréquence. Afin de limiter les effets de retards électrodynamiques, les dimensions de notre particule carrée sont prises suffisamment petites, c'est-à-dire 24 nm de côté (dans le plan xOy) et 4 nm de hauteur (selon l'axe z), et la discrétisation contient 3600 dipôles.

Le spectre d'extinction d'un tel carré, excité par une onde plane incidente se propageant selon z et polarisée selon l'axe y , a été calculé par DDA et par la méthode de décomposition en modes propres (dénommée ci-après EVE pour « EigenVector Expansion ») pour différents $l_{\max}$ et les résultats sont illustrés à la figure 4.1. On observe une résonance prononcée à 2.13 eV et un petit lobe secondaire à 2.93 eV. Si les positions des résonances dans les spectres calculés par EVE concordent dès $l_{\max} = 1$ avec les résultats DDA, les intensités relatives sont plus faibles mais convergent au fur et à mesure que $l_{\max}$ augmente. On constate également que la contribution d'un mode à l'intensité totale est d'autant plus faible que celui-ci est d'un ordre élevé, comportement attendu d'un développement convergent. De plus, la convergence du pic à 2.13 eV est relativement rapide avec le nombre de modes. En effet, 55% de l'intensité totale est obtenue avec un mode propre et on atteint 80% avec les trois principaux modes propres. Cependant, la convergence est comparativement plus lente pour la résonance à 2.93 eV pour laquelle à peine 50% de l'intensité totale est obtenue avec $l_{\max} = 10$. Cette observation sera commentée ci-après lorsque nous discuterons des spectres de pertes d'énergie. Mentionnons tout de même que la base complète comprend 10800 modes propres et que les résultats ci-dessus montrent qu'une description correcte, quoique approchée, est obtenue avec seulement 0.1% des informations sur le système.

La contribution des modes d'ordre supérieur à trois étant relativement faible, nous laisserons ces modes sur le côté dans la suite de la discussion. Il est, par contre, intéressant d'avoir une représentation des trois modes utilisés dans la base à une énergie donnée. Cette représentation n'est pas unique et peut être obtenue de diverses manières, l'important étant qu'elle permette d'interpréter la physique sous-jacente. Notre approche, inspirée de [77], utilise la géométrie du problème pour obtenir une représentation à deux dimensions, basée sur le module et la phase de la charge intégrée sur l'épaisseur de la particule. Cette dernière étant petite, la phase peut être considérée comme constante d'un côté à l'autre de la particule. A la fréquence ω , la charge intégrée selon z est définie comme

$$Q_z(x, y, \omega) = \int_0^t q(x, y, z, \omega) dz, \quad (4.1)$$

où t est l'épaisseur de la particule. La charge $q(\mathbf{r}, \omega)$ en un point $\mathbf{r} = (x, y, z)$ est obtenue en intégrant la densité de charges dans un volume V' autour de ce point

$$q(\mathbf{r}, \omega) = \int_{V'} \rho(\mathbf{r}', \omega) dV', \quad (4.2)$$

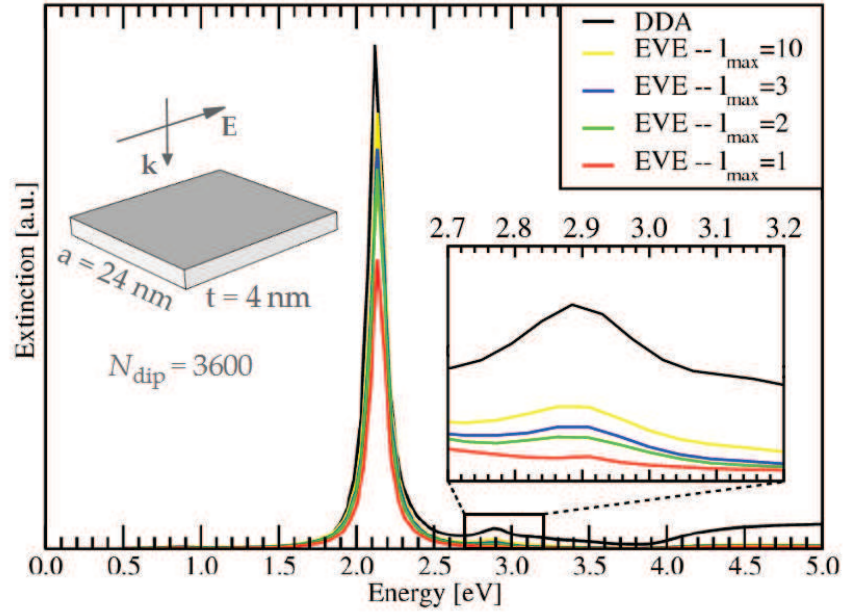


FIGURE 4.1 – Spectres d’extinction d’un carré d’argent de 24 nm de côté et de 4 nm de hauteur discrétisé par 3600 dipôles calculés par DDA et par la méthode de composition en modes propres avec $l_{\max} = 1, 2, 3, 10$.

et la densité de charges est liée à la polarisation via la relation

$$\rho(\mathbf{r}, \omega) = -\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}, \omega). \quad (4.3)$$

Dans le cadre de l’approximation des dipôles discrets, si le volume V' est pris comme une sphère de rayon b , l’équation (4.1) s’écrit

$$Q_z(x_j, y_j, \omega) = \frac{t}{N} \sum_{n=1}^N q(x_j, y_j, z_n, \omega), \quad (4.4)$$

avec N le nombre de dipôles sur l’épaisseur de la particule et

$$q(\mathbf{r}_j, \omega) = -\frac{4\pi b^3}{3N'V} \sum_{n'=1}^{N'} \nabla_{n'} \cdot \mathbf{p}_{n'}(\omega), \quad (4.5)$$

où V représente le volume total de la particule et N' le nombre de dipôles dans le volume V' centré au point $\mathbf{r}_j$. Puisque nous travaillons dans l’espace des fréquences, le résultat obtenu est un nombre complexe qui peut se mettre sous la forme

$$Q_z(x_j, y_j, \omega) = q_z(x_j, y_j, \omega) e^{i\varphi_z(x_j, y_j, \omega)}, \quad (4.6)$$

et l’on voit que le module $q_z(x_j, y_j, \omega)$ caractérise l’intensité de la charge en un point de la particule, tandis que la phase $\varphi_z(x_j, y_j, \omega)$ rend compte du signe de la charge. Par ailleurs, cette forme met

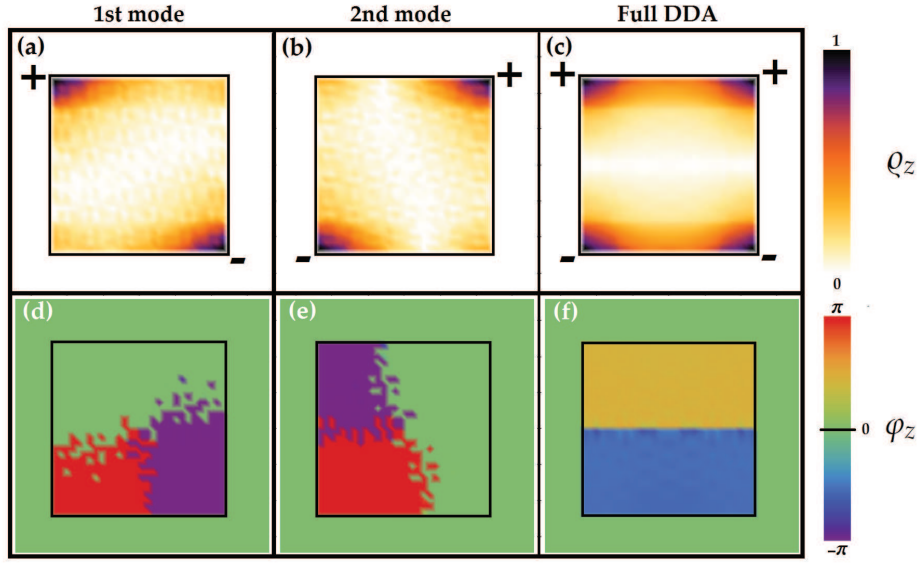


FIGURE 4.2 – Cartes du module normalisé (a,b) et de la phase (d,e) de la charge intégrée des deux premiers modes propres et du calcul DDA (c,f) d’un carré d’argent de 24 nm de côté et de 4 nm de hauteur excité par une onde plane de 2.13 eV. Le rayon d’intégration est $b = 4$ nm. Les signes des charges ont été ajoutés pour visualiser les modes.

en exergue que deux points auront des charges de signes identiques (opposés) si la différence de phase est un nombre entier de fois 2π (π). En pratique, le module est normalisé par rapport à sa valeur maximale et la phase varie dans l’intervalle $[-\pi, \pi]$.

L’application des formules exposées ci-dessus pour les deux premiers modes propres du carré d’argent excité par une onde plane de 2.13 eV donne les cartes de charge intégrée présentées aux figures 4.2(a-b,d-e). Celles-ci ont été obtenues avec un rayon d’intégration de $b = 4$ nm. Il apparaît clairement que ces modes propres forment une paire dégénérée dont un élément est caractérisé par la présence de charges de même intensité mais de signes opposés (en raison de la différence de phase égale à π) localisées aux deux coins diagonalement opposés. Le troisième mode propre (qui n’est pas illustré) possède également ses modules maximums en deux coins diagonalement opposés mais la charge oscille dans les parties centrales. Cette caractéristique en fait un mode propre de valeur propre plus élevée et apporte donc une contribution moindre que les deux premiers modes dans l’expansion des dipôles (i.e. dans l’extinction). Ceux-ci, comme le montre l’équation (3.29), sont obtenus en opérant une combinaison linéaire des modes propres. Il en résulte que la résonance à 2.13 eV est un mode dipolaire orienté dans la direction de polarisation du champ appliqué (direction y) et pour lequel les charges aux quatre coins sont d’intensité identique mais avec des signes opposés entre les coins du haut et ceux du bas. Ce résultat est corroboré par les cartes tracées à partir du calcul DDA standard [fig. 4.2(c,f)].

Il est également intéressant d’utiliser l’arsenal de la théorie des groupes pour étudier les propriétés de symétrie des modes supportés par une nanoparticule carrée [78]. Pour simplifier la discussion, considérons que celle-ci est plate (approximation que l’on peut se permettre vu la faible

C_{4v}	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

TABLE 4.1 – Table des caractères du groupe C_{4v} .

épaisseur) et travaillons dans le cas à deux dimensions. Le groupe de symétrie d'une telle géométrie est le groupe C_{4v} , dont la table de caractères est donnée dans le tableau 4.1.

Par analogie avec le modèle des liaisons fortes de la physique du solide [79, 80], il est possible de décrire un mode plasmon $|\psi\rangle$ comme une combinaison linéaire d'états localisés aux coins et en interaction mutuelle. Si $|n\rangle$ désigne l'état localisé au coin n , un mode plasmon s'écrira

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^4 c_n |n\rangle, \quad (4.7)$$

avec c_n des coefficients à déterminer. Soit $\Gamma^{(n)}$ la représentation du groupe C_{4v} dans la base $\{|n\rangle\}$, celle-ci peut s'écrire sous la forme d'une somme directe de représentations irréductibles

$$\Gamma^{(n)} = \sum_{l \oplus} n_l \Gamma^{(l)}, \quad (4.8)$$

où $\Gamma^{(l)}$ est une représentation irréductible du groupe C_{4v} et n_l le nombre de fois que celle-ci apparaît dans la somme. Ces coefficients sont donnés par

$$n_l = \frac{1}{g} \sum_G \chi^{l*}(G) \chi^n(G), \quad (4.9)$$

avec g le nombre d'éléments dans le groupe, $\chi^l(G)$ le caractère de l'élément G dans la représentation $\Gamma^{(l)}$ calculé comme la trace de $\Gamma^{(l)}(G)$ et la somme porte sur les éléments du groupe. Les caractères de la représentation $\Gamma^{(n)}$ sont

$$\chi^n(E) = 4, \quad \chi^n(C_4) = 0, \quad \chi^n(C_2) = 0, \quad \chi^n(\sigma_v) = 0, \quad \chi^n(\sigma_d) = 2, \quad (4.10)$$

et on obtient les coefficients

$$n_{A_1} = 1, \quad n_{A_2} = 0, \quad n_{B_1} = 0, \quad n_{B_2} = 1, \quad n_E = 1. \quad (4.11)$$

La représentation $\Gamma^{(n)}$ possède donc la décomposition en représentations irréductibles

$$\Gamma^{(n)} = A_1 \oplus B_2 \oplus E, \quad (4.12)$$

auxquelles correspondent les combinaisons linéaires

$$A_1 \Rightarrow |\psi^{A_1}\rangle = \frac{1}{2} [|1\rangle + |2\rangle + |3\rangle + |4\rangle], \quad (4.13)$$

$$B_2 \Rightarrow |\psi^{B_2}\rangle = \frac{1}{2} [|1\rangle - |2\rangle + |3\rangle - |4\rangle], \quad (4.14)$$

$$E \Rightarrow \begin{cases} |\psi_1^E\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|1\rangle - |3\rangle], \\ |\psi_2^E\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} [|2\rangle - |4\rangle]. \end{cases} \quad (4.15)$$

La première est une combinaison de dimension 1 totalement symétrique. La seconde est également de dimension 1 mais possède une symétrie quadrupolaire pour laquelle les coins ont la même intensité mais alternent en signe et la dernière combinaison est à 2 dimensions avec une symétrie dipolaire le long des diagonales. En comparant ces résultats avec les modes propres $l = 1$ et $l = 2$ [fig. 4.2(a,b)], il apparaît que ces derniers correspondent aux états $|\psi_1^E\rangle$ et $|\psi_2^E\rangle$ si les états de base $|n\rangle$ sont pris comme décrivant une charge positive localisée (notée « + »). De plus, le mode dipolaire $|\psi_d\rangle$ de la figure 4.2(c) résulte de la combinaison $|\psi_d\rangle = |\psi_1^E\rangle + |\psi_2^E\rangle$. Mentionnons que ces résultats sont en accords avec ceux obtenus par W. Zhang et ses collaborateurs qui se sont intéressés au lien entre la symétrie d'un carré et les règles de selection d'excitation des modes plasmons dans un cadre vectoriel et non scalaire [81].

Tournons maintenant notre attention sur les mesures de pertes d'énergie d'électrons. La symétrie carrée impose deux types de trajectoires de haute symétrie distinctes, une passant près d'un coin et l'autre passant au niveau du milieu d'un côté. Les spectres pour ces deux trajectoires ont été calculés par EVE avec $l_{\max} = 3$ ainsi que par DDA et sont montrés à la figure 4.3. Outre le pic à 2.13 eV, présent pour les deux paramètres d'impact, on observe des résonances à 2.33 eV et 2.79 eV lorsque l'électron passe près d'un coin. Pour un électron dont le paramètre d'impact se situe au milieu d'un côté, le pic à 2.93 eV est beaucoup plus intense que dans le spectre d'extinction. Ces résonances supplémentaires apparaissent dans le spectre caractéristique de la particule en raison de la nature localisée des excitations par un faisceau d'électrons. Ce sont des résonances d'ordres plus élevés qui ne peuvent pas être excitées par les méthodes optiques. On qualifie dès lors ces dernières comme étant des résonances « dark », en référence au caractère inactif en optique. Les résonances à composante dipolaire sont, par comparaison, appelées résonances « bright ».

Les signatures des résonances sont obtenues en calculant les cartes de la charge intégrée (4.1) et sont respectivement identifiées comme étant des modes quadrupolaire [fig. 4.4(a,d)], octupolaire [fig. 4.4(b,e)] et de côtés [fig. 4.4(c,f)]. Les différences en intensité entre des points symétriques sont des artéfacts dus à une interaction plus forte avec l'électron, elle-même causée par une plus grande proximité entre la particule et l'électron.

Le changement de champ appliqué a également pour effet de modifier la sélection des modes propres. Par exemple, la résonance à 2.33 eV est composée d'un premier mode propre de symétrie B_2 dont l'état $|\psi^{B_2}\rangle$ est composé de fonctions de base $|n\rangle$ formées de charges positives localisées [fig. 4.5(a,d)]. Le second mode propre est de type dipolaire [fig. 4.5(b,e)] tandis que le troisième est de nouveau à symétrie quadrupolaire mais d'ordre plus élevé [fig. 4.5(c,f)].

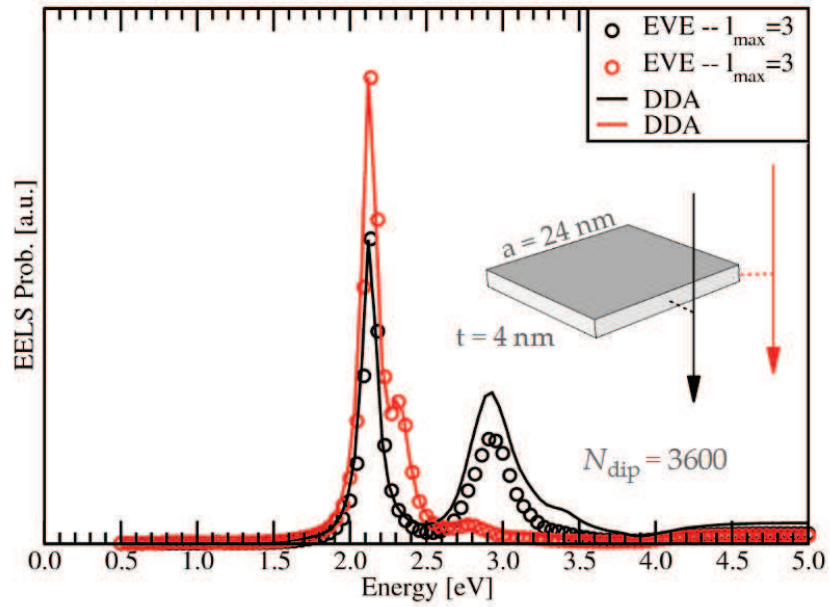


FIGURE 4.3 – Spectres de pertes d'énergie d'électrons d'un carré d'argent de 24 nm de côté et de 4 nm de hauteur discrétisé par 3600 dipôles calculés par DDA et par la méthode de composition en modes propres avec $l_{\max} = 3$.

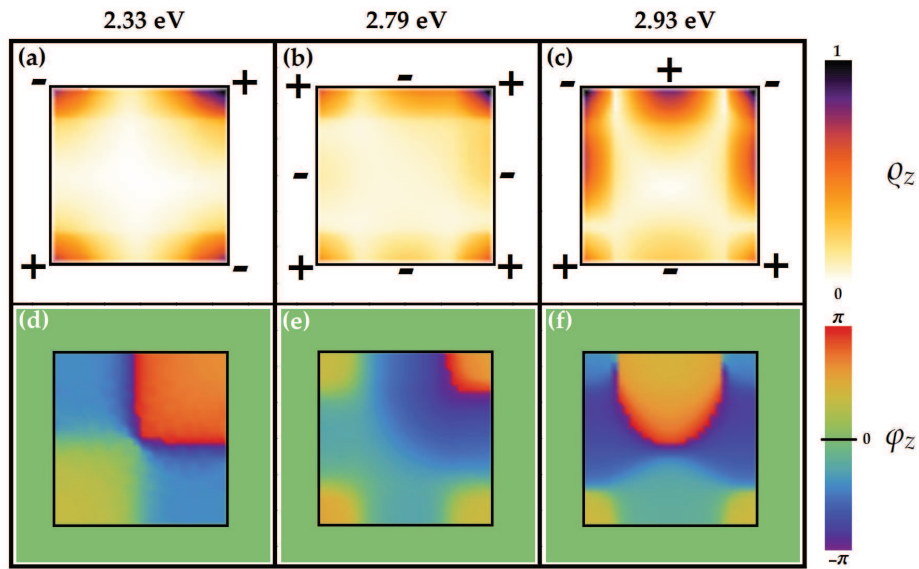


FIGURE 4.4 – Cartes du module normalisé (a,b,c) et de la phase (d,e,f) de la charge intégrée des résonances d'un carré d'argent de 24 nm de côté et de 4 nm de hauteur à 2.33 eV (a,d), 2.79 eV (b,e) et 2.93 eV (c,f) calculées à partir des résultats DDA. Le rayon d'intégration est $b = 4$ nm. Les signes des charges ont été ajoutés pour visualiser les modes.

Remarquons que les spectres montrés à la figure 4.3 sont semblables pour les deux méthodes, hormis une différence d'intensité dont l'origine a été explicitée précédemment. Pour faciliter la comparaison, les spectres obtenus ont été normalisés par rapport à leur intensité maximale. Ceci permet de montrer que si les intensités des pics à 2.33 eV sont en coïncidence, ce n'est pas le cas pour les résonances à 2.79 eV et 2.93 eV qui sont manifestement moins intenses en EVE qu'en DDA. Cette observation s'explique par la géométrie plus complexe des résonances d'ordre plus élevé [fig. 4.5(g-r)] et, en conséquence, l'intensité totale est distribuée parmi un plus grand nombre de modes propres.

Finalement, mentionnons que les temps d'exécution moyens des deux méthodes, DDA et EVE, ont été comparés. Il est de $\tau_{\text{DDA}} = 58$ minutes et de $\tau_{\text{EVE}} = 14$ minutes pour les spectres de 100 points calculés respectivement par DDA et par EVE avec $l_{\text{max}} = 3$. On a négligé l'étape de calculs des vecteurs propres dans la mesure où cette étape de ne doit s'effectuer qu'une seule fois pour un système donné. On a donc un rapport de temps $\tau = \tau_{\text{DDA}}/\tau_{\text{EVE}} \approx 4$, ce qui indique que la méthode de décomposition en modes propres apporte un gain de temps dans l'exécution du calcul.

Dimère

Les systèmes composés de particules couplées peuvent supporter des résonances plus complexes, généralement décrites dans le cadre d'une théorie d'hybridation s'inspirant des orbitales atomiques [82–84]. Il est courant de considérer des assemblages de particules identiques appelés oligomères [85–89]. Dans cette section, nous allons nous intéresser au plus simple des oligomères, à savoir, le dimère. Etant donné la symétrie des particules, il existe deux arrangements possibles : coin-coin, pour lequel les carrés sont alignés selon leurs diagonales, et arête-arête, pour lequel les carrés sont côte à côte. Le comportement qualitatif des deux systèmes étant similaire, nous ne considérerons que l'arrangement de type coin-coin. Vu les résultats obtenus dans la section précédente, on fait le choix de réaliser les calculs avec trois modes propres. Le rapport de complexité (3.33) est environ $\gamma' \approx 20$, sachant que le nombre d'itérations moyen sur un spectre de 100 points a été évalué à approximativement 60. Ceci indique que l'utilisation de la méthode de décomposition en modes propres doit apporter un gain significatif en temps de calcul. En pratique, les temps d'exécution moyens des deux méthodes ont été évalués à $\tau_{\text{DDA}} = 300$ minutes et $\tau_{\text{EVE}} = 22$ minutes, soit un rapport de temps $\tau = \tau_{\text{DDA}}/\tau_{\text{EVE}} \approx 13$. Le gain réel est donc inférieur au rapport de complexité. Ceci s'explique par le fait que ce rapport est valable dans la limite où le nombre de particules devient très grand, ce qui n'est valable dans le cas considéré ici.

Les spectres d'extinction et de pertes d'énergie pour une distance de séparation entre les coins de 2 nm sont montrés à la figure 4.6. Dans celle-ci, les courbes de couleur correspondent aux trajectoires électroniques marquées par les points de même couleur (noir, rouge et vert) et les cercles bleus représentent le spectre d'extinction pour un champ polarisé parallèlement à l'axe inter-particule et se propageant perpendiculairement au plan du dimère.

Avant d'aller plus loin dans l'interprétation des courbes, il est bon de comparer les résultats obtenus par la décomposition en modes propres [fig. 4.6(a)] et ceux calculés par DDA [fig. 4.6(b)]. Outre quelques différences mineures dans les intensités relatives, on note des différences plus

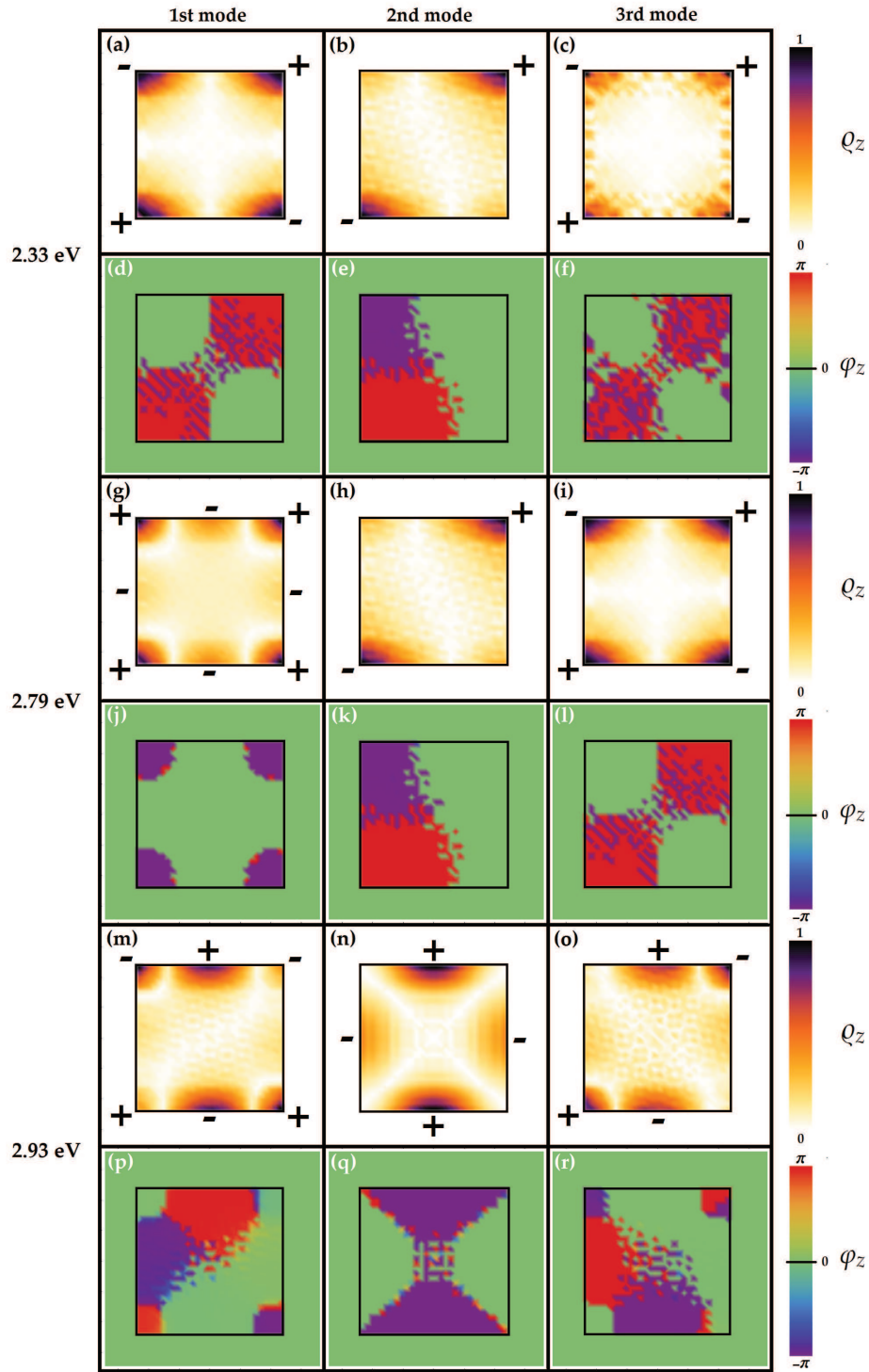


FIGURE 4.5 – Cartes du module normalisé et de la phase de la charge intégrée des trois premiers modes propres des résonances à 2.33 eV (a-f), 2.79 eV (g-l) et 2.93 eV (p-r) d'un carré d'argent de 24 nm de côté et de 4 nm de hauteur. Le rayon d'intégration est $b = 4$ nm. Les signes des charges ont été ajoutés pour visualiser les modes.

prononcées au niveau de la position de la résonance de plus faible énergie, qui est sous-évaluée d'un peu moins de 0.05 eV en EVE par rapport au DDA, et de l'absence du petit pic à 2.21 eV dans le spectre d'extinction calculé en EVE. Cependant, ces différences restent acceptables dans la mesure où le nombre de vecteurs de base est fortement réduit et que la forme générale est assez bien respectée dans tous les cas considérés.

Lorsque le faisceau d'électrons est focalisé dans l'espace inter-particule (courbe noire), des résonances sont observées à 2.21 eV et à 2.40 eV et correspondent à des modes symétriques dipolaire et quadrupolaire respectivement, comme l'illustre les figures 4.7(b,e) et 4.7(c,f). Ces résonances ne possèdent pas de moment dipolaire total (« dark modes ») et n'apparaissent donc pas dans le spectre d'extinction optique [cercles bleus dans la fig. 4.6]. Pour une trajectoire passant près d'un coin situé sur l'axe du dimère mais en dehors de l'espace inter-particule (courbe rouge), le spectre EEL possède un pic à 1.99 eV dont la signature est de type dipolaire antisymétrique (« bright mode ») [fig. 4.7(a,d)] et qui est également présent dans le spectre d'extinction. La résonance à 2.21 eV est la même que celle observée dans le cas de la trajectoire noire, i.e. c'est un mode dipolaire symétrique. Le troisième paramètre d'impact se situe près d'un coin mais pas sur l'axe du dimère (courbe verte). Dans ce cas, il n'y a pas de couplage et le spectre est essentiellement le même que celui d'une particule isolée. En effet, une seule résonance est observée à 2.13 eV pour laquelle le mode dipolaire de la particule proche de l'électron est excité. Ceci s'explique par le fait que les particules ne peuvent interagir qu'à la condition que les champs proches se recouvrent et s'influencent mutuellement, c'est-à-dire s'ils sont localisés dans l'espace entre les particules. Pour la trajectoire verte, le champ proche de la particule en interaction avec le faisceau d'électrons se situe au niveau des coins perpendiculaires à l'axe inter-particule, ce qui ne permet pas le couplage. A contrario, pour les trajectoires noire et rouge, les champs proches sont localisés dans l'espace entre les particules et celles-ci peuvent dès lors interagir.

Puisque le couplage varie en fonction du recouvrement des champs proches et que ceux-ci possèdent une dépendance spatiale, le couplage dépend in fine de la distance de séparation des particules. Cet effet est illustré dans l'insert de la figure 4.6(a). Deux observations peuvent être faites :

- (1). l'interaction entre les modes dipolaires se produit pour de plus grandes distances que pour les modes quadrupolaires et les déplacements en énergie sont plus prononcés,
- (2). les modes symétriques (dark) se déplacent vers de plus hautes énergies tandis que l'opposé se produit pour les modes antisymétriques (bright).

Ces observations peuvent s'expliquer par la plus grande extension spatiale du champ proche d'un mode dipolaire par rapport à celle d'un mode quadrupolaire. En effet, le recouvrement des champs proches des modes dipolaires de particules voisines se produit pour de plus grandes distances et est de plus en plus important à mesure que les particules se rapprochent. A grande distance, le recouvrement est nul et les particules se comportent comme des particules isolées.

Finalement, remarquons que l'on n'observe pas de mode quadrupolaire symétrique en raison de la géométrie du système qui réduit fortement la probabilité d'exciter de tels modes.

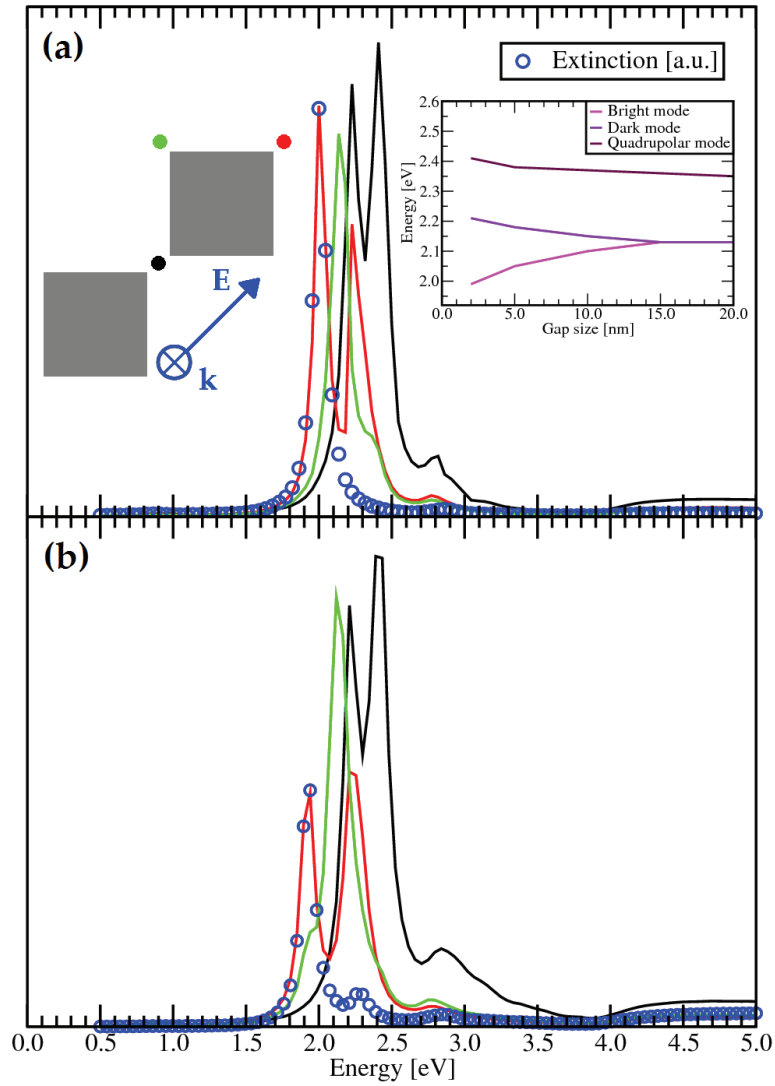


FIGURE 4.6 – Spectres d’extinction (cercles bleus) et de pertes d’énergie d’électrons (courbes noire, rouge et verte) calculés en EVE avec $l_{\max} = 3$ (a) et en DDA (b) d’un dimère coin-coin de carrés d’argent de 24 nm de côté, de 4 nm de hauteur, séparés de 2 nm et discrétisés par 3600 dipôles. L’insert de la figure (a) montre l’évolution du déplacement en énergie des résonances en fonction de la distance entre les coins.

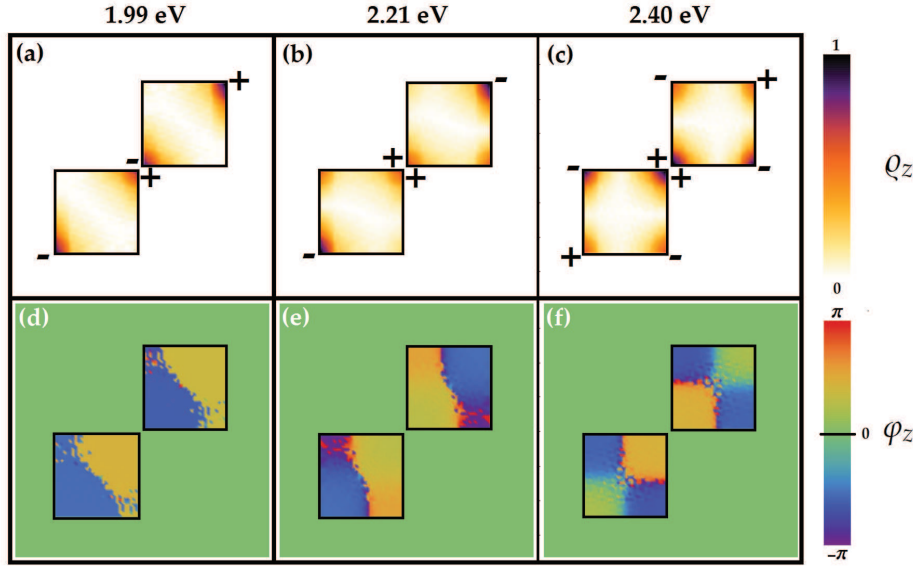


FIGURE 4.7 – Cartes du module normalisé (a,b,c) et de la phase (d,e,f) de la charge intégrée des résonances d'un dimère coin-coin de carrés d'argent de 24 nm de côté, de 4 nm de hauteur et séparés de 2 nm à 1.99 eV (a,d), 2.21 eV (b,e) et 2.40 eV (c,f). Le rayon d'intégration est $b = 4$ nm. Les signes des charges ont été ajoutés pour visualiser les modes.

Quadrumère

Puisque la méthode de décomposition en modes propres est vouée à être utilisée sur des systèmes à plusieurs particules, nous l'appliquons maintenant à un quadrumère de carrés d'argent afin de tester ses capacités. Le nombre de modes propres est maintenu à $l_{\max} = 3$ et le nombre d'itérations moyen par spectre de 100 points a été évalué à $N_{\text{it}} = 100$. On a donc un rapport de complexité de l'ordre de $\gamma' \approx 33.3$ et donc un gain de temps espéré assez conséquent. En pratique, les temps d'exécution moyens des deux méthodes ont été évalués à $\tau_{\text{DDA}} = 662$ minutes et $\tau_{\text{EVE}} = 54$ minutes, soit un rapport de temps $\tau = \tau_{\text{DDA}}/\tau_{\text{EVE}} \approx 12$. Le gain réel est donc inférieur au rapport de complexité pour la même raison que précédemment.

La géométrie du système est visible dans l'insert de la figure 4.8(a) et consiste en un quadrumère coin-coin composé de deux dimères coin-coin mis côte à côte afin d'obtenir une symétrie carrée où les distances entre coins de particules voisines est de 2 nm. Pour ce système, deux trajectoires ont été considérées, l'une passant au point de symétrie centrale (courbe noire) et l'autre étant contenue dans un plan de symétrie miroir et située à l'extérieur du quadrumère (courbe rouge). Le spectre d'extinction (cercles bleus) a été calculé pour une onde plane polarisée parallèlement aux côtés des carrés et se propageant perpendiculairement au plan du quadrumère.

Lorsque le faisceau est focalisé au point de symétrie centrale, un pic intense se manifeste à 2.32 eV et un plus petit apparaît à 2.95 eV. Dans le cas d'électrons passant à l'extérieur du quadrumère, on observe une résonance à 2.00 eV et une augmentation d'intensité de celle à 2.95 eV. L'analyse des cartes de la charge intégrée (fig. 4.9) révèle que la résonance à 2.00 eV est une com-

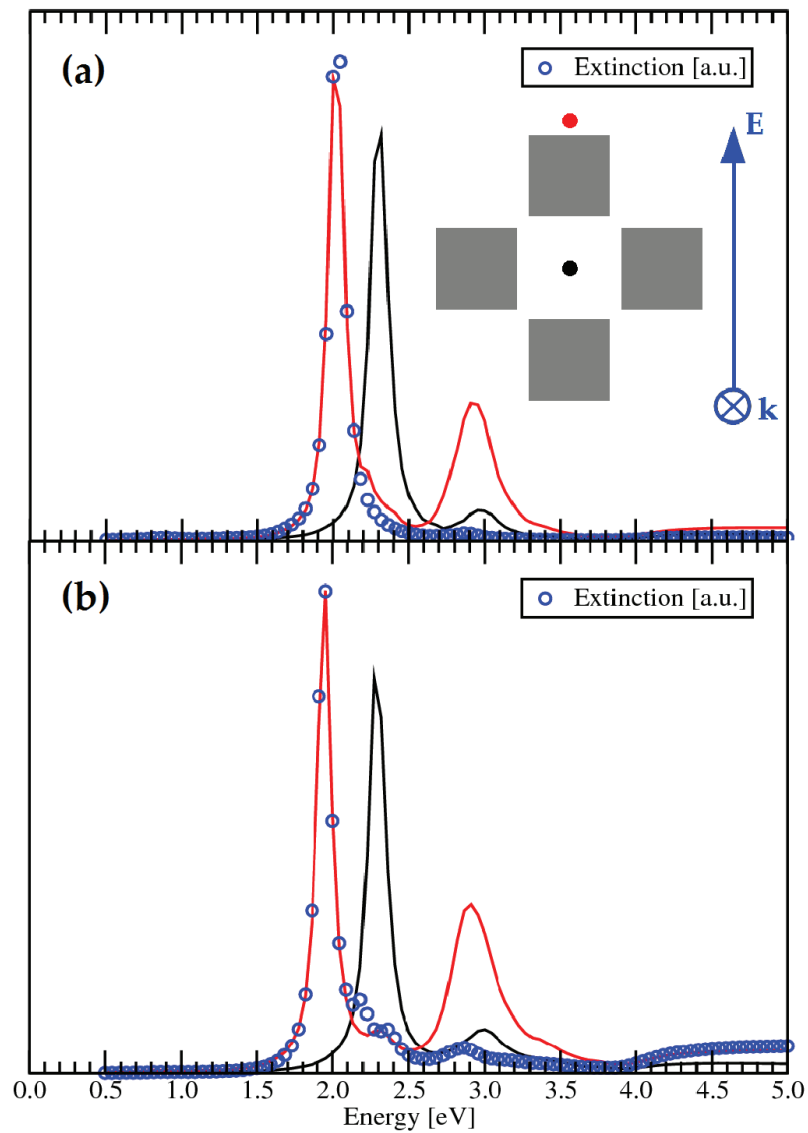


FIGURE 4.8 – Spectres d’extinction (cercles bleus) et de pertes d’énergie d’électrons (courbes noire et rouge) calculés en EVE avec $l_{\max} = 3$ (a) et en DDA (b) d’un quadrumère coin-coin de carrés d’argent de 24 nm de côté, de 4 nm de hauteur, séparés de 2 nm et discrétisés par 3600 dipôles.

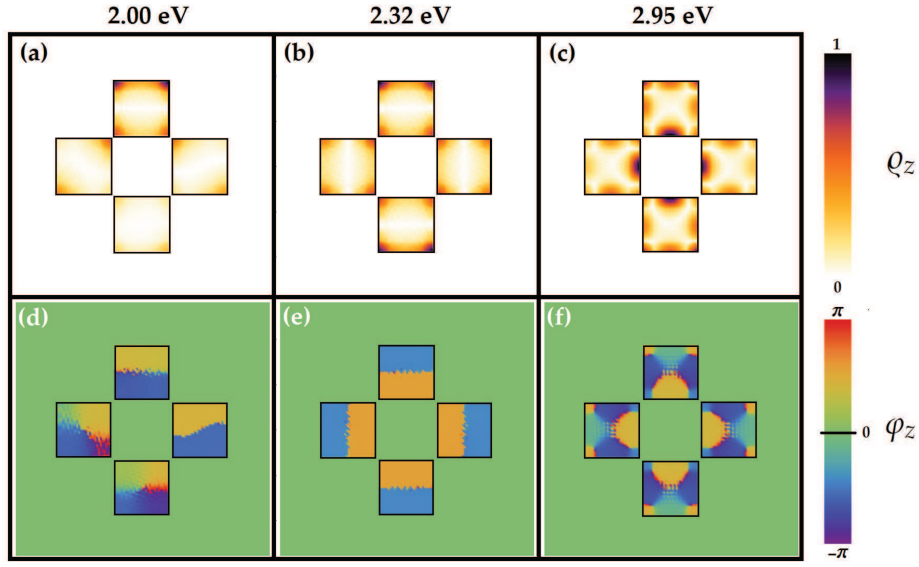


FIGURE 4.9 – Cartes du module normalisé (a,b,c) et de la phase (d,e,f) de la charge intégrée des résonances d'un quadrumère de carrés d'argent de 24 nm de côté, de 4 nm de hauteur et séparés de 2 nm à 2.00 eV (a,d), 2.32 eV (b,e) et 2.95 eV (c,f). Le rayon d'intégration est $b = 4$ nm.

binasion de modes dipolaires alignés tandis que celles à 2.32 eV et 2.95 eV sont des combinaisons totalement symétriques de modes dipolaires et de côté respectivement. La première possède donc un moment dipolaire total non nul et se manifeste dans le spectre d'extinction, ce qui n'est pas le cas des deux autres.

En raison de la symétrie du système, ces résonances peuvent être classifiées par rapport aux représentations irréductibles du groupes C_{4v} , à la condition de prendre la résonance d'un carré individuel comme fonctions de base. On a ainsi que la première résonance est de symétrie E alors que les deux autres sont de symétrie A_1 .

Remarquons finalement l'adéquation des résultats obtenus par EVE [fig. 4.8(a)] et par DDA [fig. 4.8(b)]. Ceux-ci sont en effet en très bon accord hormis un léger décalage de 0.04 eV du pic à 1.96 eV qui, compte tenu du nombre de vecteurs propres utilisés, est tout à fait acceptable. Concluons en soulignant à nouveau l'efficacité de la méthode de décomposition en modes propres qui nous a permis d'obtenir des résultats comparables aux calculs DDA avec seulement trois modes propres par particules, ce qui est vraiment très peu par rapport au nombre total de vecteurs constituant la base complète.

4.2 Structure en dolmen d'or

Des résultats similaires à ceux exposés dans cette section ont été publiés dans [90].

Résonance de Fano et transparence induite par plasmon

En 1961, Ugo Fano décrit le principe de l'effet à qui il a donné son nom, l'effet Fano ou résonance de Fano, et permet ainsi d'expliquer la forme du spectre de diffusion inélastique d'électrons par des molécules d'hélium [91]. Initialement découvert dans le cadre de la théorie quantique, ce phénomène de nature ondulatoire s'est ensuite révélé apparaître également dans des systèmes classiques composés de résonateurs couplés tels des ensembles de masses-ressorts [92], des cristaux photoniques ou des structures plasmoniques [93]. La revue de Miroshnichenko [94] donne un aperçu des applications des résonances de Fano dans les systèmes à l'échelle nanoscopique.

De manière synthétique, l'effet Fano, illustré à la figure 4.10 reprise de la référence [95], est un phénomène d'interférence entre une résonance discrète $|d\rangle$ et un continuum $|c\rangle$ qui produit des pics de forme asymétrique dans le spectre de réponse du système. Le phénomène se produit à la condition que la résonance discrète se trouve dans la gamme du continuum et qu'un couplage entre les résonances soit possible. Dans le cas de structures plasmoniques, le rôle du continuum est joué par une résonance dipolaire dont le caractère radiatif permet d'obtenir une largeur de raie suffisante pour simuler un tel continuum. L'état discret, quant à lui, est obtenu grâce à des modes non-radiatifs, c'est-à-dire, des résonances dont le moment dipolaire est proche de zéro et qui n'interagissent pas avec la lumière (des dark modes). Ceci implique que les constantes de couplages des modes avec l'excitation extérieure vérifient $g \gg w$ (fig. figure 4.10). Si les modes radiatif et non-radiatif peuvent se coupler via leurs champs proches ($v \neq 0$), l'effet Fano se produit et le spectre de réponse optique présente alors des pics caractéristiques appelés résonances de Fano.

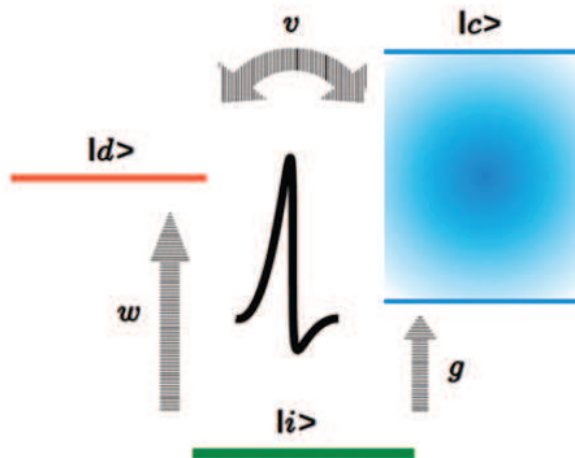


FIGURE 4.10 – Illustration de l'effet Fano à l'origine des résonances asymétriques.

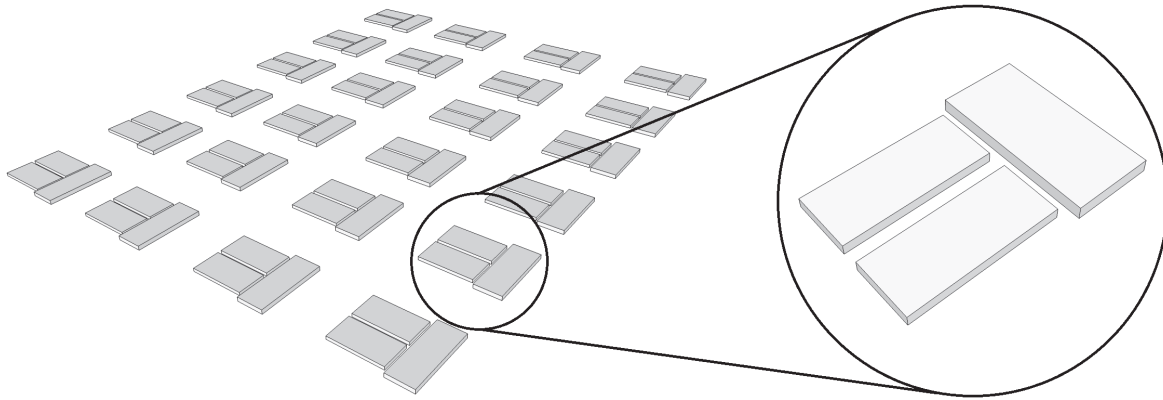


FIGURE 4.11 – Arrangement périodique de structures en dolmen composées de nanoparticules métalliques.

Grâce à l'utilisation de l'effet Fano, Zhang et ses collaborateurs ont proposé, en 2008, un dispositif possédant une fenêtre de transparence induite par plasmon [96]. L'intérêt de ce genre de dispositif réside dans la possibilité d'obtenir de la lumière lente à la fréquence de transparence. Il consiste en un arrangement périodique de méta-molécules composées d'un monomère et d'un dimère de nanoparticules métalliques arrangés en une structure en dolmen (fig. 4.11).

L'étude détaillée de la réponse optique d'une méta-molécule de ce type, excitée par un champ électrique polarisé parallèlement à l'axe du monomère, a montré que le spectre d'extinction possède des résonances de Fano causées par les interférences entre le mode dipolaire du monomère et le mode quadrupolaire du dimère. Ce dernier est lui-même constitué d'une combinaison anti-symétrique de modes dipolaires de ses constituants [90, 97–103]. L'étude a révélé que, étant donné cette configuration de la méta-molécule, l'énergie du mode dipolaire peut être pompée par le dimère via l'intermédiaire du champ proche pour exciter le mode quadrupolaire. Celui-ci rétro-agit ensuite sur le mode dipolaire et tend à l'amortir en raison de son oscillation en opposition de phase. Des interférences destructives sont alors créées entre l'excitation directe du monomère par le champ extérieur et l'excitation indirecte par le dimère, ce qui donne naissance à une fenêtre de transparence autour de la fréquence de résonance du mode dipolaire.

En analogie avec la théorie quantique des états électroniques, ce phénomène peut également se voir comme une hybridation des modes dipolaire du monomère et quadrupolaire du dimère, comme illustré à la figure 4.12 [82, 83]. Dans ce cas, deux nouveaux modes hybrides sont composés et se distinguent par la différence de phase entre les modes individuels, l'un est un mode liant (ou sub-radiant) avec un moment dipolaire plus faible et l'autre est un mode anti-liant (ou super-radiant) avec un moment dipolaire plus élevé.

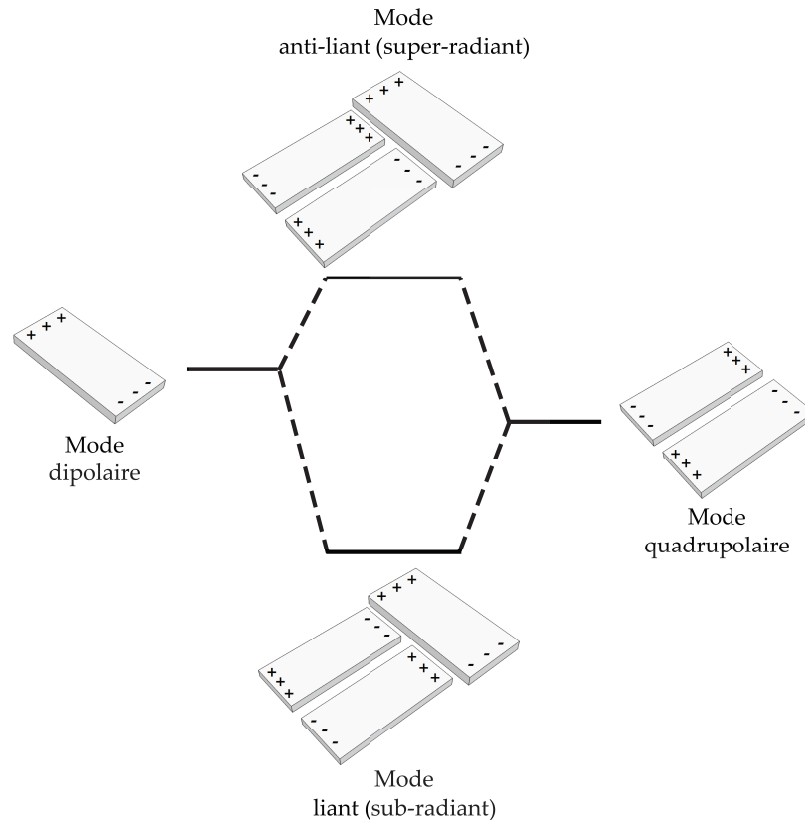


FIGURE 4.12 – Schéma d'hybridation des modes d'un dolmen.

Suite à ces travaux sur les dolmens, de nombreux chercheurs se sont intéressés aux résonances de Fano dans les systèmes plasmoniques. En particulier, des recherches ont porté sur l'élaboration de nouvelles géométries pouvant supporter des résonances de Fano [85–87, 103–117] et des études ont été faites sur leurs propriétés (comme par exemple les caractéristiques spectrales [101, 117–119], la relation entre champ proche et champ lointain [102] ainsi que les propriétés d'excitation [118, 120]) et sur leurs applications potentielles dans les senseurs [121], les switches [122], la transparence induite [96, 97, 114], l'augmentation de l'émission de lumière [123] ou encore l'exaltation des signaux spectroscopiques [124].

Etude par la méthode de décomposition en modes propres

Etant donné les interactions un peu plus complexes dues aux interférences entre les constituants d'un dolmen, on se propose d'en étudier les propriétés optiques avec la méthode de décomposition en modes propres afin de déterminer si les comportements qualitatif et quantitatif peuvent être décrits avec une base réduite.

La structure étudiée, illustrée à la figure 4.13(a), est composée d'un monomère de $L_1=250$ nm de longueur, $W_1=115$ nm de largeur et $H_1=50$ nm de hauteur et d'un dimère dont les constituants ont $L_2=225$ nm de longueur, $W_2=100$ nm de largeur et $H_2=50$ nm de hauteur. La distance entre les deux particules du dimère est de $D=50$ nm et celle entre le monomère et le dimère est de $G=10$ nm.

L'ensemble de la structure est discrétisé par 28600 dipôles et l'or a été modélisé par les données tabulées dans [76]. Les dimensions du dolmen ont été choisies en s'inspirant des travaux publiés dans [97] et qui nous permettent de confronter nos résultats numériques aux spectres expérimentaux obtenus dans cette étude.

La figure 4.13(b) montre les spectres d'extinction obtenus par DDA (courbe orange) et par EVE (courbes violettes) pour un champ polarisé selon le grand axe du monomère, comme illustré dans le panel (a). On peut observer que les résultats sont en désaccord total entre les deux méthodes. En effet, dans le spectre DDA, on peut distinguer deux résonances à 1.08 eV et 1.44 eV et un pic assez large aux alentours de 2.03 eV tandis que les spectres EVE exhibent une résonance près de 1.30 eV et un pic large autour de 2.05 eV pour $l_{\max} = 10$ et 2.20 eV lorsque $l_{\max} = 100$.

Dans le cas du spectre DDA, l'analyse des cartes de la composante perpendiculaire du champ induit [fig. 4.13(c)] a révélé que les résonances à 1.08 eV et 1.44 eV correspondent respectivement aux modes sub- et super-radiant et qu'elles sont donc des résonances de Fano dont l'origine interférentielle a été expliquée plus haut. Par ailleurs, le pic à 2.03 eV est essentiellement dû à l'excitation des modes dipolaires transverses des constituants du dimère dont l'interaction avec le mode dipolaire du monomère a pour effet de décaler leur position en énergie vers le rouge et d'en augmenter la largeur. Ces résultats sont en accord qualitatif avec les expériences publiées dans [97]. Le comportement qualitatif est, par contre, un peu différent en raison des dimensions légèrement modifiées, pour des raisons pratiques, dans nos simulations.

En ce qui concerne les spectres EVE, les cartes de champ montrent que la résonance à 1.30 eV est principalement due à l'excitation du mode dipolaire du monomère alors que le pic aux alentours de 2.05 eV et 2.20 eV provient, comme en DDA, de l'excitation des modes dipolaires transverses des constituants du dimère. Remarquons le déplacement assez prononcé de ce pic lorsque la taille de la base passe de 10 à 100 vecteurs propres, comparé à celui observé pour la résonance à 1.30 eV qui ne se déplace presque pas.

En utilisant la décomposition en modes propres, aucun couplage n'est donc observé entre le mode dipolaire du monomère et le mode quadrupolaire du dimère. Le spectre d'extinction ne présente donc pas les résonances de Fano qui lui sont caractéristiques. La raison en est que les modes propres composant la base sont choisis selon le critère (3.24) pour lequel on évalue la projection du champ appliqué sur le mode considéré. Pour un champ polarisé selon le grand axe du monomère, la projection sur le mode dipolaire est très grande. Par contre, le mode quadrupolaire du dimère étant composé de modes dipolaires orientés perpendiculairement au champ extérieur, la projection de celui-ci sur ces modes est nulle et la probabilité que ceux-ci soient sélectionnés dans la base tend vers zéro. Ceci signifie qu'il faudrait prendre un $l_{\max}$ suffisamment grand que pour inclure des modes orthogonaux au champ appliqué. Si cela est possible en principe, en pratique, celui-ci serait tellement grand que l'on perdrait tout l'intérêt de la méthode.

Le critère de sélection (3.31), établi dans le cas d'une particule isolée, se révèle donc inadapté dans le cas considéré ici. Pour remédier à ce problème, diverses possibilités peuvent être envisagées. L'une d'entre elles, celle que nous avons adoptée dans cette thèse, consiste à appliquer le critère de sélection pour des champs appliqués fictifs orthogonaux au champ appliqué réel. La

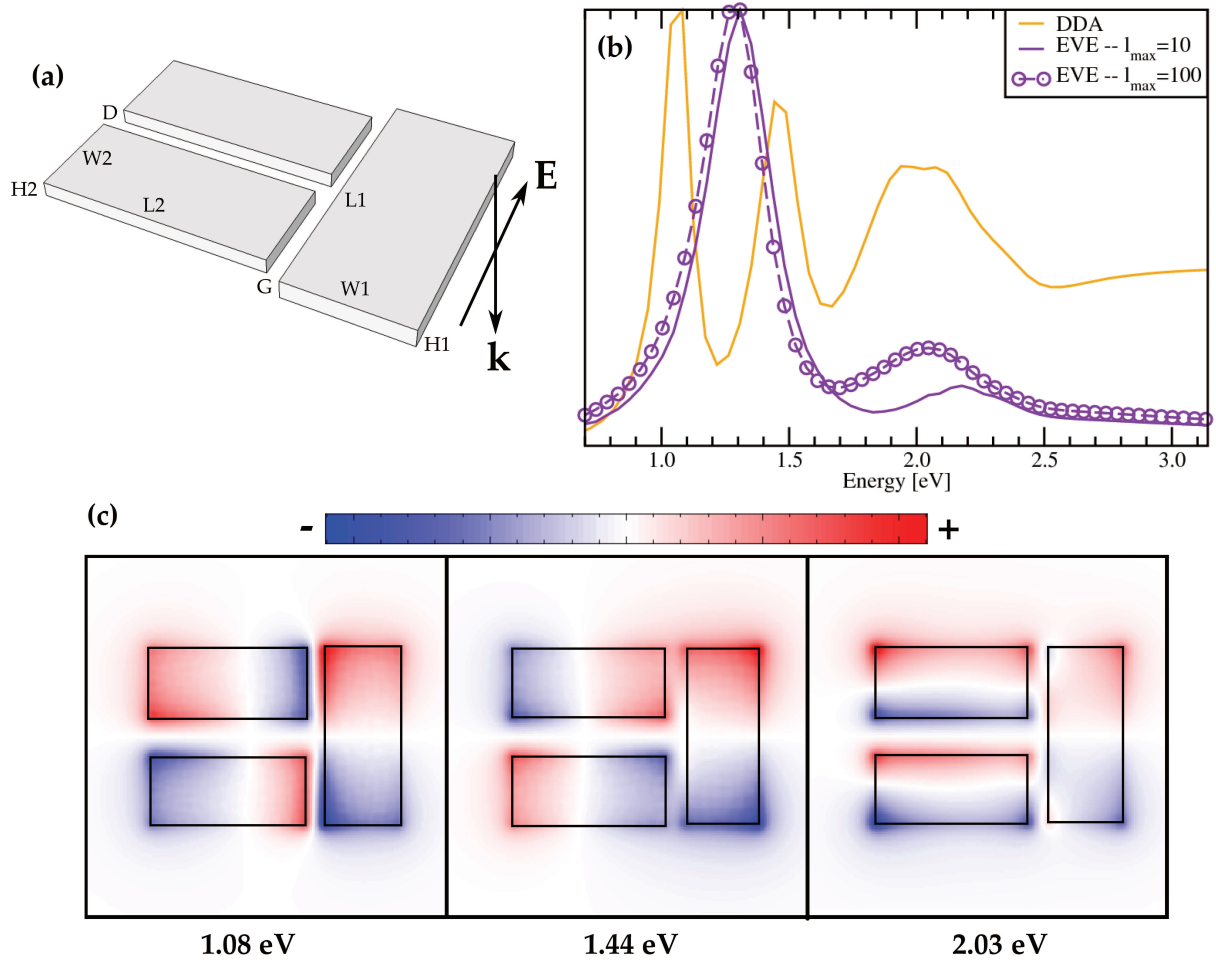


FIGURE 4.13 – (a) Structure en dolmen excitée par un champ incident polarisé selon le grand axe du monomère. (b) Spectres d’extinction d’un dolmen d’or calculés par DDA et par EVE avec $l_{\max} = 10$ et $l_{\max} = 100$. (c) Cartes de la composante perpendiculaire du champ induit à 1.08 eV, 1.44 eV et 2.03 eV.

base ainsi construite contient $l_{\max}$ modes propres dans chacune des 3 directions de l'espace et dont deux tiers sont orthogonaux au champ appliqué réel.

Les courbes noires de la figure 4.14 présentent les spectres d'extinction obtenus grâce à la méthode de sélection ad hoc expliquée ci-dessus. Pour $l_{\max} = 10$, le spectre possède des résonances à 1.15 eV, 1.52 eV et 2.20 eV. On voit donc apparaître les modes sub- et super-radiant caractéristiques. Lorsque $l_{\max} = 100$, on constate également une amélioration des résultats et en particulier de la position de la résonance à 2.05 eV. Cependant, des différences subsistent par rapport au calcul DDA, principalement dans les intensités relatives des résonances mais aussi, dans une moindre mesure, dans les positions en énergie. Ces dernières sont, en effet, surévaluées d'environ 0.1 eV. Les résultats obtenus avec la méthode ad hoc restent cependant très bons compte tenu du fait que l'on n'utilise que 300 vecteurs propres sur un total 85800.

Afin de confirmer l'origine des résonances de Fano, les propriétés optiques du monomère et du dimère ont été investiguées. On cherche à déterminer s'il y a effectivement couplage entre le mode dipolaire du monomère et le mode quadrupolaire du dimère. Le premier étant de type « bright », on peut déterminer sa position en énergie via le spectre d'extinction. Le second est, quant à lui, de type « dark » et nécessite donc de faire appel à l'excitation par faisceau d'électrons. La figure 4.14 compile les résultats obtenus par EVE (avec le critère de sélection original). Premièrement, les courbes oranges montrent le spectre d'extinction du monomère calculé pour un champ polarisé selon le grand axe du monomère. On observe un maximum à 1.31 eV associé à l'excitation du mode dipolaire [fig. 4.14(b)]. Dans un deuxième temps, le spectre de pertes d'énergie d'électrons du dimère (courbes violettes) a été calculé pour un faisceau focalisé au milieu de la petite arête d'un des constituants du dimère. Le spectre présente un pic étroit aux alentours de 1.39 eV correspondant à l'excitation du mode quadrupolaire [fig. 4.14(c)]. On peut donc clairement observer la proximité en énergie des résonances du monomère et du dimère, une condition nécessaire pour que les interférences à l'origine de l'existence des résonances de Fano puissent se produire. De plus, la position du creux entre les modes sub- et super-radiant dans le spectre d'extinction du dolmen correspond exactement à la position du mode quadrupolaire du dimère. Ceci est le signe que ce dernier, qui ne peut interagir avec la lumière, pompe le mode dipolaire du monomère et réduit donc l'activité de celui-ci à cette énergie. Finalement, remarquons que les spectres varient lentement avec la taille de la base lorsqu'elle passe de 10 à 100 vecteurs propres.

Malgré ce bilan positif, soulignons le fait d'avoir utilisé une technique ad hoc pragmatique pour obtenir ces résultats. Celle-ci n'est probablement pas la plus élégante et a le défaut d'étendre de manière artificielle la base des vecteurs propres et donc de réduire l'efficacité de la décomposition en modes propres. Cependant, cette technique ad hoc n'est nécessaire que lorsque le couplage entre les particules fait intervenir des modes qui sont orthogonaux au champ appliqué. Des essais sur des pentamères de disques d'or ont montré que le critère de sélection d'une particule isolée est suffisant pour rendre compte des résonances de Fano dues à l'interaction entre des modes dipolaires anti-parallèles.

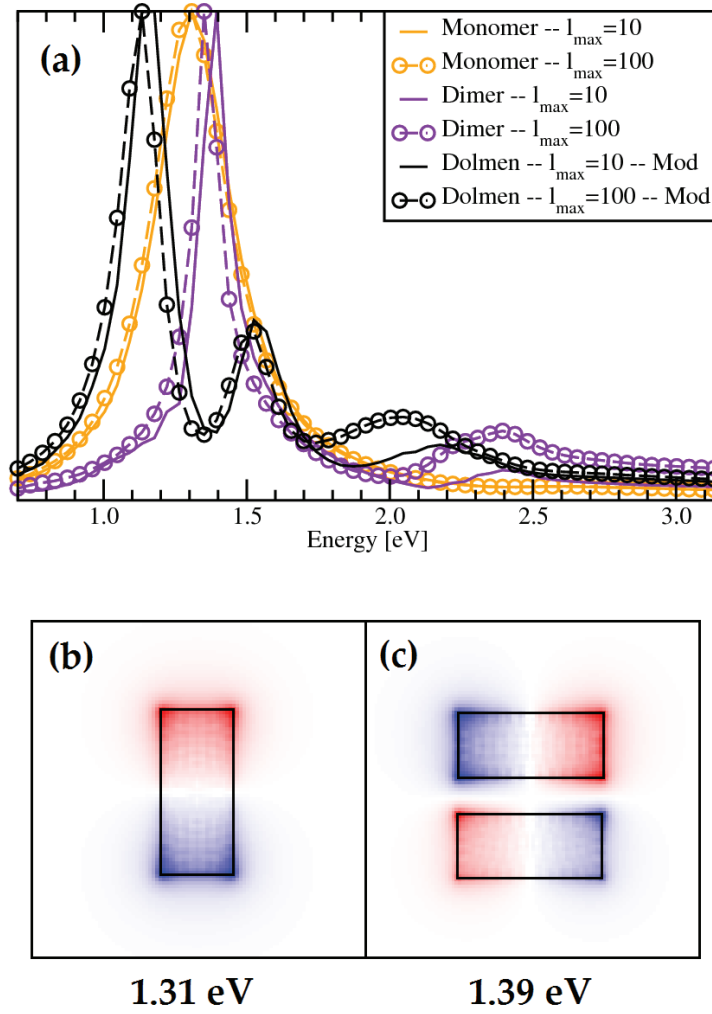


FIGURE 4.14 – (a) Spectres d’extinction du monomère (orange) et du dolmen (noir) et spectres de pertes d’énergie d’électrons du dimère (violet) calculés par EVE avec $l_{\max} = 10$ et $l_{\max} = 100$. Les spectres d’extinction du dolmen ont été obtenus avec le critère modifié. (b) Carte de la composante perpendiculaire du champ induit à 1.31 eV du monomère. (c) Carte de la composante perpendiculaire du champ induit à 1.39 eV du dimère.

4.3 Effets de substrats

Jusqu’à présent, nous n’avons considéré que des (ensembles de) nanoparticules plongées dans un espace vide, homogène et caractérisé par une constante diélectrique. En pratique, cette situation se rencontre rarement, voire jamais, et les nanoparticules se retrouvent soit en suspension colloïdale, soit déposées sur un substrat, en fonction de la méthode de fabrication utilisée. Cet environnement influence les propriétés optiques des nanoparticules et il est dès lors incontournable d’en tenir compte si l’on veut obtenir des résultats quantitatifs. Dans le premier cas, il est possible de modéliser les propriétés optiques des nanoparticules en solution en changeant la fonction diélectrique du milieu ambiant qui reste supposé homogène, approximation valable si la distance entre

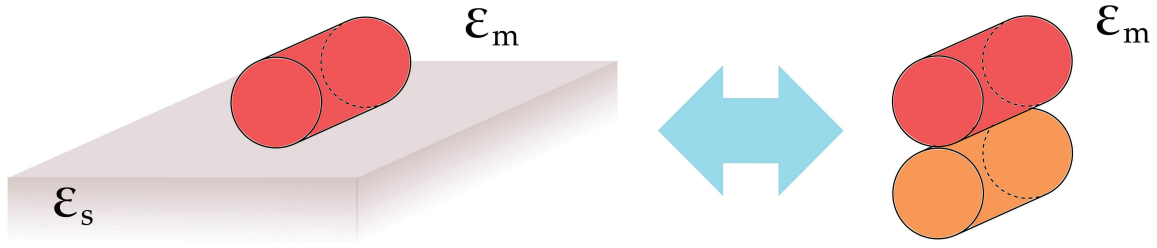


FIGURE 4.15 – Méthode des images.

les nanoparticules est suffisamment grande. Dans le cas de la présence d'un substrat, diverses méthodes ont été développées pour le prendre en compte et, dans le cadre de l'approximation des dipôles discrets, la plus simple est celle de la méthode des images que nous allons exposer ci-dessous.

Méthode des images et approximation des dipôles discrets

La méthode des charges images est une approche bien connue pour résoudre des problèmes de calculs de potentiels et de champs électrostatiques en présence d'interfaces [1,2]. Dans le cadre de l'étude des propriétés optiques de nanoparticules, l'idée générale de la méthode consiste à remplacer le substrat, supposé semi-infini, par une particule image de même géométrie que la particule réelle, située à la position miroir par rapport au plan de l'interface entre les deux milieux semi-infinis (fig. 4.15) mais dont les propriétés électromagnétiques sont telles que les champs et les potentiels à la position de l'interface satisfont aux conditions de raccord.

Dans l'approximation des dipôles discrets, une particule est vue comme un ensemble de dipôles en interaction mutuelle. D'après la méthode des images, l'interaction avec un substrat peut être vue comme une interaction avec une particule image composée d'un ensemble de dipôles images situés en miroir par rapport à l'interface. La valeur de ces dipôles images est déterminée par les conditions de raccord à l'interface et les champs images associés permettent de rendre compte de l'influence de ceux-ci sur la particule réelle et ainsi de modéliser la présence d'un substrat.

Plus spécifiquement, si on suppose qu'un dipôle se situe dans un demi-espace infini ($z > 0$) de fonction diélectrique ε_1 et que l'autre demi-espace ($z < 0$) est rempli d'un matériau de fonction diélectrique ε_2 (fig. 4.16), il a été montré que le champ total est donné par

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{k^2}{\varepsilon_0} \left[\overline{\mathbf{G}}_0^1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega) + \overline{\mathbf{G}}_0^1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_{\text{im}}, \omega) \mathbf{p}_{\text{im}}(\mathbf{r}'_{\text{im}}, \omega) \right], \quad (z > 0), \quad (4.16)$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \left(\frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \frac{k^2}{\varepsilon_0} \overline{\mathbf{G}}_0^1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega), \quad (z < 0), \quad (4.17)$$

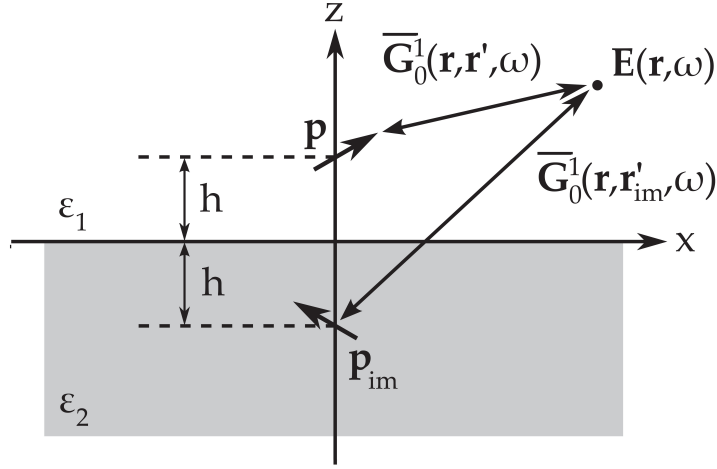


FIGURE 4.16 – Interaction d'un dipôle avec son image en présence d'une interface plane entre deux milieux semi-infinis.

où $\bar{\mathbf{G}}_0^1$ est le tenseur de Green du milieu homogène ε_1 et

$$\mathbf{p}_{\text{im}}(\mathbf{r}'_{\text{im}}, \omega) = \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega), \quad (4.18)$$

si $\mathbf{r}'_{\text{im}}$ est la position image de $\mathbf{r}'$ [1, 2, 125, 126]. Etant donné la dernière relation, on peut introduire un nouveau tenseur de Green, donné par

$$\bar{\mathbf{G}}_{\text{sub}}^1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \bar{\mathbf{G}}_0^1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \bar{\mathbf{G}}_0^1(\mathbf{r}, \mathbf{r}'_{\text{im}}, \omega) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (4.19)$$

qui donne le champ total créé en un point $\mathbf{r}$ d'un milieu ε_1 par un dipôle situé en $\mathbf{r}'$ dans le même milieu et par son image située en $\mathbf{r}'_{\text{im}}$ dans un milieu ε_2 . Ce nouveau tenseur permet d'écrire le champ total dans le milieu 1 comme

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{k^2}{\varepsilon_0} \bar{\mathbf{G}}_{\text{sub}}^1(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \mathbf{p}(\mathbf{r}', \omega). \quad (4.20)$$

Dans le cas où l'on a un ensemble de dipôles en présence d'un substrat, le champ total ressenti par un dipôle est constitué du champ appliqué, des champs provenant des autres dipôles en tenant compte de l'interaction avec le substrat et du champ image associé au dipôle considéré. Explicitement, on a

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_1 \bar{\alpha}_j \left[\mathbf{E}_{\text{app}}(\mathbf{r}_j, \omega) + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \sum_{k \neq j}^N \bar{\mathbf{G}}_{\text{sub}}(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \omega) \mathbf{p}(\mathbf{r}_k, \omega) + \frac{k^2}{\varepsilon_0} \bar{\mathbf{G}}_{\text{im}}(\mathbf{r}_j, \omega) \mathbf{p}(\mathbf{r}_j, \omega) \right], \quad (4.21)$$

où la notation

$$\overline{\mathbf{G}}_{\text{im}}(\mathbf{r}_j, \omega) = \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) \overline{\mathbf{G}}_0^1(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j,\text{im}}, \omega) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad (4.22)$$

a été introduite. Remarquons que l'équation (4.21) ne fait intervenir que les dipôles réels et que l'on obtient donc un système linéaire similaire au cas sans substrat, donné par (2.95), que l'on peut résoudre par les méthodes habituelles.

Si cette approche des dipôles images est intuitive et simple à mettre en oeuvre, elle est toutefois limitée aux cas où les distances d'interaction sont petites par rapport à la longueur d'onde en raison du caractère électrostatique de la méthode. Afin de palier à cette restriction, d'autres approches ont été développées pour inclure les effets de substrat dans l'approximation des dipôles discrets. Une de celles-ci utilise la représentation spectrale angulaire du tenseur de Green pour construire des tenseurs de Green qui rendent compte de la transmission et de la réflexion à l'interface des ondes s et p à partir des coefficients de Fresnel généralisés [2, 127]. Cette méthode possède l'avantage d'être totalement électrodynamique mais demande cependant d'évaluer des intégrales un peu compliquées. Une autre approche, purement heuristique, consiste à ajouter une particule (réelle) cylindrique, de rayon égal à la longueur de la nanoparticule étudiée et de même hauteur que celle-ci, pour simuler la présence du substrat [128]. Si cette méthode s'est avérée fonctionner dans le cas considéré dans l'étude, elle nous est apparue peu convaincante et quelque peu arbitraire lors d'essais sur d'autres cas.

Remarquons qu'en toute rigueur, c'est le tenseur de Green électrostatique $\overline{\mathbf{G}}_0^s$, donné par (1.66), qui aurait dû être utilisé dans les équations (4.16)-(4.22) étant donné le caractère purement électrostatique de la méthode des images. Cependant, on utilise le tenseur de Green $\overline{\mathbf{G}}_0$ afin d'étendre son domaine de validité et d'augmenter la précision des résultats lorsque les distances d'interaction ne sont pas suffisamment petites. Si cette approche n'est pas strictement rigoureuse, elle permet tout de même de rendre compte des phénomènes et a déjà été utilisée avec succès [129].

Finalement, mentionnons que la méthode des images a inspiré une étude [130] qui a montré qu'il est possible de tenir compte du substrat en considérant que la nanoparticule se trouve plongée dans un milieu homogène de constante diélectrique effective (comme illustré à la fig. 4.17). Celle-ci est calculée à partir de la constante diélectrique du milieu ambiant et d'autres quantités qui dépendent de la géométrie du système considéré.

Méthode des images et méthode de décomposition en modes propres

Il est relativement aisé de transposer le formalisme de décomposition en modes propres dans le cas où le système est composé de plusieurs particules et d'un substrat. En effet, il suffit de substituer le tenseur $\overline{\mathbf{G}}_0$ par $\overline{\mathbf{G}}_{\text{sub}}$ dans les équations (3.17), (3.26) et (3.27) et de tenir compte de l'interaction d'un dipôle avec son image via le tenseur $\overline{\mathbf{G}}_{\text{im}}$. On obtient ainsi le système d'équations

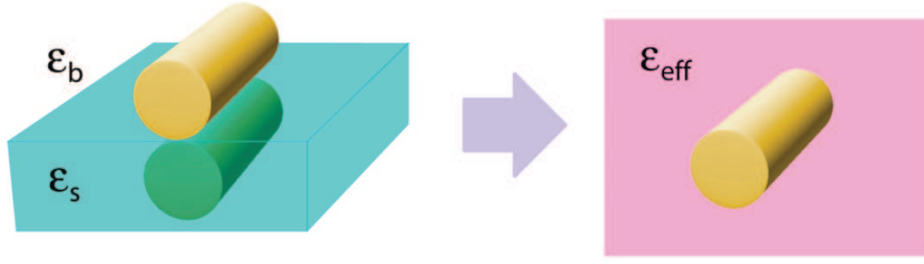


FIGURE 4.17 – Méthode des images vue comme une particule plongée dans un milieu effectif.

$$\bar{M}_{\text{sub}}^{\mu} |\mathbf{P}^{\mu}\rangle = |\mathbf{E}_{\text{app}}^{\mu}\rangle + \sum_{\nu \neq \mu} \bar{\Lambda}_{\text{sub}}^{\mu\nu} |\mathbf{P}^{\nu}\rangle, \quad \mu = 1, \dots, N_{\text{part}}, \quad (4.23)$$

avec

$$\bar{M}_{\text{sub}}^{\mu}(\omega) = \begin{bmatrix} \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 \alpha_1(\omega)} \bar{\mathbf{I}}_{3 \times 3} - \frac{k^2}{\varepsilon_0} \bar{\mathbf{G}}_{\text{im}}^{\mu}(\mathbf{r}_1, \omega) & \cdots & -\frac{k^2}{\varepsilon_0} \bar{\mathbf{G}}_{\text{sub}}^{\mu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{N_{\mu}}, \omega) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ -\frac{k^2}{\varepsilon_0} \bar{\mathbf{G}}_{\text{sub}}^{\mu}(\mathbf{r}_{N_{\mu}}, \mathbf{r}_1, \omega) & \cdots & \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1 \alpha_{N_{\mu}}(\omega)} \bar{\mathbf{I}}_{3 \times 3} - \frac{k^2}{\varepsilon_0} \bar{\mathbf{G}}_{\text{im}}^{\mu}(\mathbf{r}_{N_{\mu}}, \omega) \end{bmatrix}, \quad (4.24)$$

$$\bar{\Lambda}_{\text{sub}}^{\mu\nu}(\omega) = -\frac{k^2}{\varepsilon_0} \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{G}}_{\text{sub}}^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1, \omega) & \cdots & \bar{\mathbf{G}}_{\text{sub}}^{\mu\nu}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_{N_{\nu}}, \omega) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \bar{\mathbf{G}}_{\text{sub}}^{\mu\nu}(\mathbf{r}_{N_{\mu}}, \mathbf{r}_1, \omega) & \cdots & \bar{\mathbf{G}}_{\text{sub}}^{\mu\nu}(\mathbf{r}_{N_{\mu}}, \mathbf{r}_{N_{\nu}}, \omega) \end{bmatrix}. \quad (4.25)$$

Ceci étant établi, on procède comme dans le cas sans substrat en développant $|\mathbf{E}_{\text{app}}^{\mu}\rangle$ et $|\mathbf{P}^{\mu}\rangle$ de (4.23) dans la base des vecteurs propres $|\mathbf{q}_l^{\mu}\rangle$ des matrices géométriques $\bar{\mathbf{Q}}^{\mu}$ qui caractérisent les différentes particules du système et qui, pour rappel, sont définies par (3.19). On obtient ainsi un système similaire à (3.30) mais qui tient cette fois compte du substrat.

Remarquons qu'on aurait pu définir de nouvelles matrices géométriques à partir des $\bar{M}_{\text{sub}}^{\mu}$ comme

$$\bar{\mathbf{Q}}_{\text{sub}}^{\mu} = \bar{M}_{\text{sub}}^{\mu} \Big|_{kr \rightarrow 0} - \begin{bmatrix} \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha_1(\omega)} \mathbf{I}_{3 \times 3} - \frac{k^2}{\varepsilon_0} \bar{\mathbf{G}}_{\text{im}}^{\mu}(\mathbf{r}_1, \omega) & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha_{N_{\mu}}(\omega)} \mathbf{I}_{3 \times 3} - \frac{k^2}{\varepsilon_0} \bar{\mathbf{G}}_{\text{im}}^{\mu}(\mathbf{r}_{N_{\mu}}, \omega) \end{bmatrix}, \quad (4.26)$$

mais cela nécessiterait, pour un problème donné, de calculer les vecteurs propres pour un substrat particulier. L'intérêt de garder la même définition réside dans le fait que celle-ci est complètement indépendante de l'environnement extérieur et que l'on peut donc utiliser les informations qui en découlent dans n'importe quel contexte. Ainsi, si l'on veut, par exemple, étudier l'effet d'un changement d'indice du substrat, il n'est pas nécessaire d'évaluer les vecteurs pour toutes les valeurs de la fonction diélectrique du substrat. A la place, on calcule une seule fois la base pour une par-

ticule isolée et on ré-utilise cette information dans tous les calculs avec des valeurs de substrats différentes, ce qui permet un gain de temps assez conséquent.

Remarque sur le champ appliqué et le champ induit

Les équations (4.21) et (4.23) permettent de déterminer les valeurs des dipôles pour un champ appliqué (onde plane ou électron) à une fréquence donnée. En présence du substrat, celui-ci est en réalité un champ appliqué total composé du champ appliqué imposé par l'expérimentateur et du champ appliqué image associé à ce dernier. Dans le cas d'une onde plane, il faut tenir compte de l'onde réfléchie. Pour un électron, on associe un électron se propageant sur une trajectoire miroir par rapport à l'interface image et dont la charge est donnée par

$$q_{\text{im}} = \left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right) e.$$

Dans la majorité des expériences de mesure de pertes d'énergie d'électrons sur des nanoparticules, le microscope électronique fonctionne en transmission. Ceci implique que le faisceau est orienté perpendiculairement au substrat et qu'il traverse celui-ci avant d'être récolté pour mesurer la perte d'énergie. Dans cette configuration, le champ appliqué total contient donc deux charges, l'électron et son image, se propageant sur des trajectoires opposées. De plus, l'électron traverse l'interface et cela introduit une discontinuité au niveau de l'expression du champ appliqué et du champ induit. Ceci complexifie l'intégration (1.137) par laquelle nous avons obtenu l'équation (2.130) qui donne la perte d'énergie en fonction de la fréquence. Par soucis de simplicité et afin que l'on puisse continuer à utiliser les expressions obtenues précédemment, nous faisons l'hypothèse qui consiste à négliger ces effets. Pour rester cohérent, on en fera de même pour les calculs de spectres d'extinction. Les résultats exposés ci-après doivent donc être pris sous réserve de cette approximation.

Mentionnons tout de même que des essais avec des trajectoires parallèles au substrat, pour lesquelles la remarque concernant la discontinuité de l'expression du champ appliqué n'est plus valable, ont été réalisés pendant cette thèse. Il a ainsi été constaté que le fait de négliger le champ image a pour effet de modifier les intensités relatives des résonances des spectres de pertes d'énergie mais que les mêmes modes sont excités.

Application aux cubes d'argent

Afin d'illustrer l'application de la méthode de décomposition en modes propres en présence d'un substrat, nous avons considéré le cas d'un cube d'argent déposé sur un substrat de Si_3N_4 de constante diélectrique $\varepsilon_{\text{sub}} = 4.2025$. L'argent est modélisé par la fonction diélectrique tabulée de [76] et le cube est composé de 8000 dipôles. Le choix de ce système n'est pas innocent et a été fait en raison de la littérature existante avec laquelle nous pouvons confronter nos résultats [70,71,73–75].

Dans un premier temps, une étude de convergence a été réalisée en comparant les spectres d'extinction d'un cube isolé obtenus par DDA et par la décomposition en modes propres (EVE).

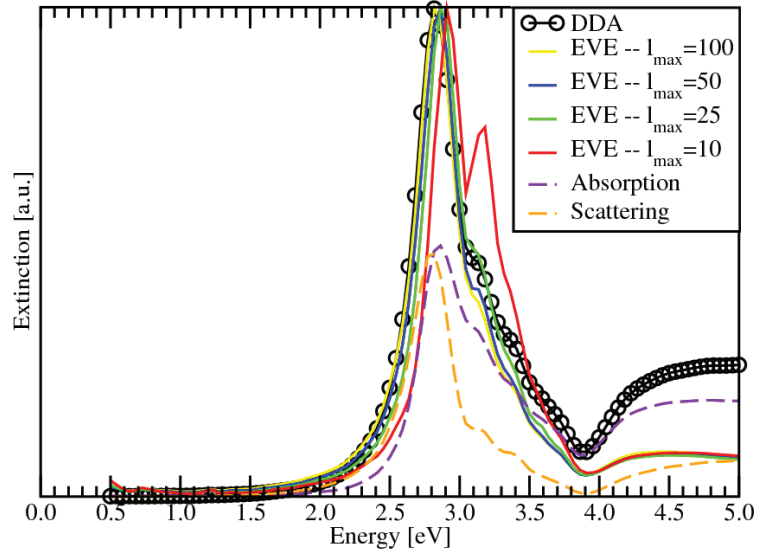


FIGURE 4.18 – Spectres d’extinction normalisés d’un cube d’argent de 60 nm de côté discrétisé par 8000 dipôles calculés par DDA et par EVE avec $l_{\max} = 10, 25, 50, 100$. Les courbes en traits discontinus représentent les spectres d’absorption (violet) et de diffusion (orange) calculés par DDA.

Les résultats sont montrés à la figure 4.18 dans laquelle on remarque que, par rapport au cas du carré traité précédemment, le nombre de vecteurs propres nécessaire pour obtenir un résultat suffisamment précis est beaucoup plus élevé. En effet, si une bonne description était obtenue avec 3 vecteurs propres sur 10800 pour le carré, la position correcte du pic principal à 2.82 eV n’est atteinte qu’avec un minimum de 100 modes propres. Avec une base plus petite, la position du pic principal est surévaluée et la forme générale est plus approximative. Ceci est d’autant plus vrai que le nombre de vecteurs propres est faible, comme en témoigne le cas $l_{\max} = 10$ pour lequel le spectre (courbe rouge) exhibe deux pics intenses à 2.91 eV et à 3.18 eV.

Les spectres de pertes d’énergie (EEL) et de cathodoluminescence (CL) ont ensuite été calculés par DDA et EVE avec 100 vecteurs propres. La figure 4.19 compare les résultats obtenus pour deux paramètres d’impact, l’un passant au coin du cube (courbes violettes notées 1) et l’autre au milieu d’une arête (courbes oranges notées 2). Mentionnons que les spectres EEL et CL ont été normalisés par rapport à leurs maxima respectifs parmi les deux paramètres d’impact pour plus de lisibilité. Un oeil attentif remarquera la présence de six résonances distinctes à 2.77 eV (i’), 2.82 eV (i), 2.91 eV (ii), 3.14 eV (iii), 3.41 eV (iv) et 3.68 eV (v) ainsi qu’une concordance de ces résultats entre les deux méthodes malgré quelques différences assez légères dans les intensités relatives lorsque l’électron passe au niveau du milieu de l’arête (courbes oranges). Les résonances (i)-(v) ont été identifiées par Zhang et ses collaborateurs en traçant les cartes de densité surfacique de charges que nous avons reprises à la droite de la figure 4.19 [74]. On constate ainsi que les pics (i) et (ii) correspondent respectivement à des résonances dipolaire et quadrupolaire localisées sur les coins. Les deux résonances suivantes sont des modes d’arêtes dipolaires pour lesquels les arêtes des faces perpendiculaires au dipôle supporte un octupôle (iii) et un hexadécapôle (iv). Ces deux modes

possèdent un moment dipolaire total non nul et apparaissent donc dans les spectres d’extinction et de cathodoluminescence (fig. 4.18). La résonance (v) est, quant à elle, une combinaison entre un mode d’arêtes et un mode de faces qui possède également un petit moment dipolaire total. Finalement, la dernière résonance (i’) n’apparaît que dans les spectres de cathodoluminescence et correspond au pic de diffusion dipolaire, comme on peut s’en convaincre en regardant le spectre de diffusion optique de la figure 4.18 (courbe orange discontinue). Ceci n’est pas étonnant lorsque l’on connaît le lien formel étroit entre cathodoluminescence et diffusion (voir section 1.4). La perte d’énergie d’électrons étant plus proche de l’extinction, cela explique que le pic (i’) n’apparaît pas dans les spectres EEL de la figure 4.19.

Au vu de la concordance des résultats obtenus avec $l_{\max} = 100$ dans le cas du cube isolé, il semble naturel de garder cette valeur du paramètre pour réaliser les calculs avec la présence du substrat. Le spectre d’extinction a été calculé pour une onde polarisée parallèlement au substrat et se propageant perpendiculairement à celui (insert de la fig. 4.20 gauche). Des trajectoires électroniques perpendiculaires au substrat et focalisées au coin et au milieu d’une arête ont été utilisées pour les spectres d’EEL et de cathodoluminescence. Les résultats obtenus en EVE et en DDA sont montrés à la figure 4.20. On voit immédiatement que si la forme générale des spectres est comparable, il y a cependant des différences assez prononcées au niveau des positions en énergie des résonances. En DDA, celles-ci sont au nombre de six et sont situées à 2.14 eV (i_p), 2.50 eV (iii_p), 2.91 eV (i_d), 3.14 eV (iii_d), 3.41 eV (iv_d) et 3.68 eV (v_p-v_d), la notation sera explicitée ci-après. En EVE, on remarque que les résonances (i_p) se situent entre 2.36 eV et 2.54 eV en fonction du champ exciteur et que la résonance (iii_p) apparaît à 2.86 eV. Suite à cela, il n’est pas possible de faire la distinction entre les résonances (iii_p) et (i_d) dans les spectres d’extinction et CL 1 alors que cela est très clair en DDA.

Afin d’amener des éléments d’explication sur l’origine de ces différences, nous devons nous attarder un peu sur l’interprétation des spectres obtenus. Des travaux récents réalisés par différents groupes de chercheurs ont montré que l’effet d’un substrat peut être modélisé comme une interaction entre le cube et son image [74]. Il en résulte une hybridation induite par substrat des résonances qui mène à classer celles-ci en deux catégories [69–71]. La première est dite proximale et correspond à des résonances dont les densités de charges sont localisées au niveau des coins, des arêtes et de la face en contact avec le substrat. A contrario, la catégorie distale reprend toutes les résonances dont les charges sont localisées sur les coins, les arêtes et les faces libres du cube. Cette hybridation a été illustrée de manière schématique par Nicoletti et ses collaborateurs, notamment grâce à l’utilisation de DDEELS, et le résultat, repris et adapté de [71], est montré dans la partie droite de la figure 4.20. Ces chercheurs ont considéré qu’une résonance d’un cube isolé peut être vue comme une combinaison linéaire de modes de coins $|C\rangle$, d’arêtes $|A\rangle$ et de faces $|F\rangle$. L’ajout d’un substrat introduit une brisure de symétrie qui scinde chacun de ces modes en une composante proximale et distale. Il en résulte un ensemble de six modes, comme illustré dans la partie droite de la figure 4.20. Les résonances d’un cube sur un substrat peuvent ensuite être obtenues par combinaison linéaire de ces modes. Avec ce modèle en tête, l’analyse des résonances via les cartes de champ a révélé que les pics à 2.14 eV et 2.91 eV correspondent aux composantes proxi-

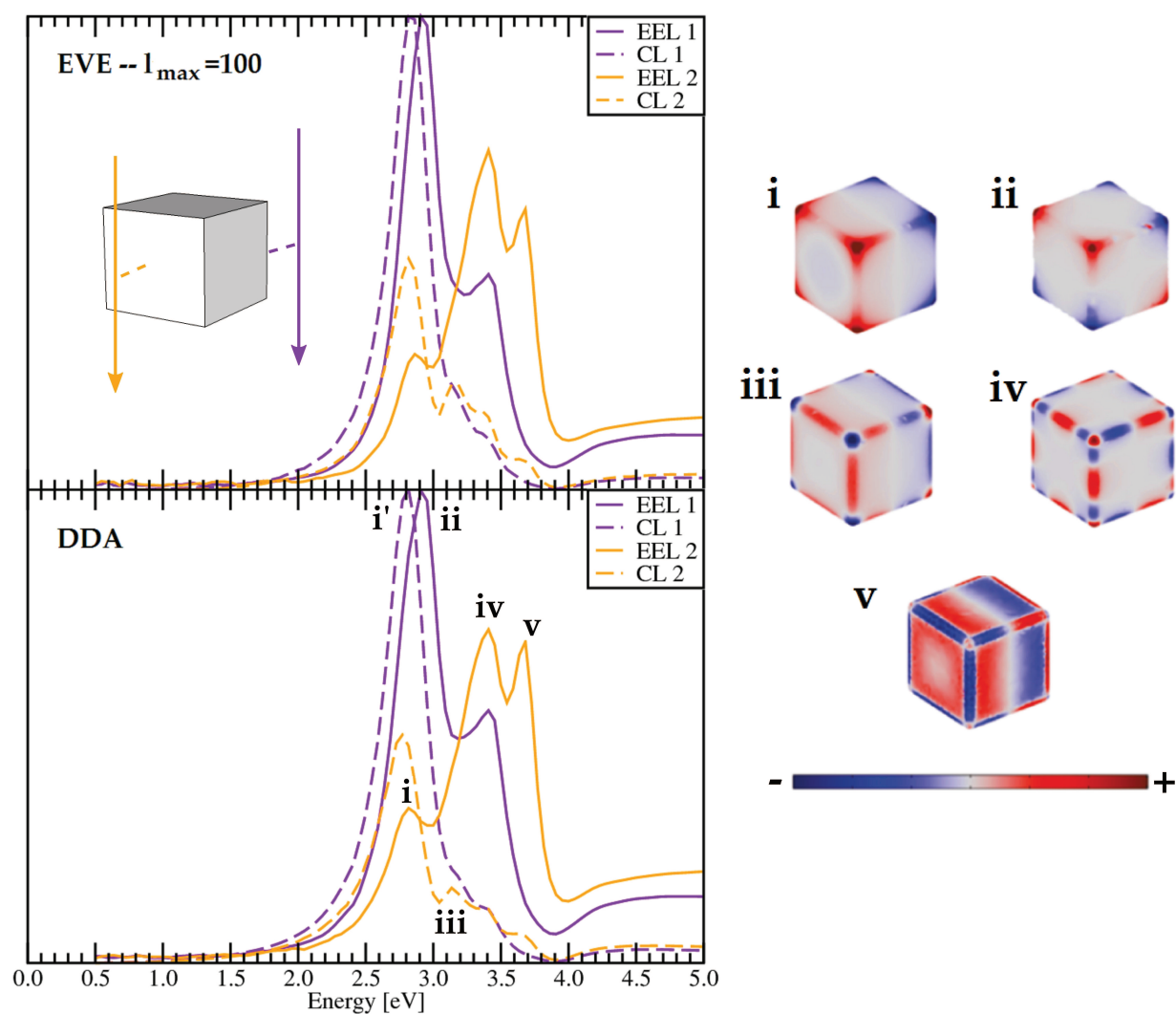


FIGURE 4.19 – [Gauche] Spectres de pertes d'énergie d'électrons (EEL) et de cathodoluminescence (CL) d'un cube d'argent de 60 nm de côté discrétisé par 8000 dipôles calculés par DDA et par EVE avec $I_{\max} = 100$.

[Droite] Cartes de densité surfacique de charges correspondant aux résonances (i)-(v).

male et distale de la résonance (i) et que ceux à 2.50 eV et 3.14 eV sont les composantes distale et proximale de la résonance (iii). A 3.41 eV, c'est la composante distale de la résonance (iv) qui est excitée et la composante proximale ne semble pas apparaître. Étant donné que le déplacement en énergie est faible, elle peut néanmoins être noyée dans le lobe aux alentours de 3.41 eV. De même, les composantes distales et proximales de la résonance (v) se mélangent à 3.68 eV et il ne nous est pas possible de les distinguer. L'indexation des résonances est maintenant justifiée.

Connaissant l'origine et la signature des résonances, on peut désormais avancer des pistes d'explications des différences observées dans les spectres calculés par la méthode de décomposition en modes propres. En effet, nous avons vu que l'ajout d'un substrat a pour conséquence principale de briser la symétrie des résonances du cube et de les séparer en composantes proximales et distales. Or, les modes propres utilisés comme vecteurs de base sont choisis pour un cube isolé et sont, par construction, liés à la symétrie du cube. Ainsi, on tente de rendre compte d'une distribution de dipôles asymétrique à partir de distributions symétriques. Pour ce faire, il est donc nécessaire de former les bonnes combinaisons linéaires qui vont annuler les dipôles aux bons endroits. Étant donné la complexité du système et des résonances, ces combinaisons linéaires peuvent demander un grand nombre de vecteurs de base pour arriver à une précision suffisante. Pour tester cette hypothèse, des calculs supplémentaires ont été réalisés avec des valeurs plus grandes de $l_{\max}$ et il a été constaté que les résonances tendent vers les bonnes positions en énergie au fur et à mesure que $l_{\max}$ augmente. Cependant, la position du pic (i_p) est encore surévaluée de 0.2 eV lorsque $l_{\max} = 2000$. Cette constatation est relativement peu favorable à la méthode de décomposition en modes propres, étant donné que l'intérêt réside dans la possibilité de limiter la base à un petit nombre d'éléments afin de gagner en performance. Néanmoins, le comportement qualitatif est obtenu avec peu de vecteurs propres et rend tout de même possible l'analyse du couplage avec le substrat et de l'hybridation des modes.

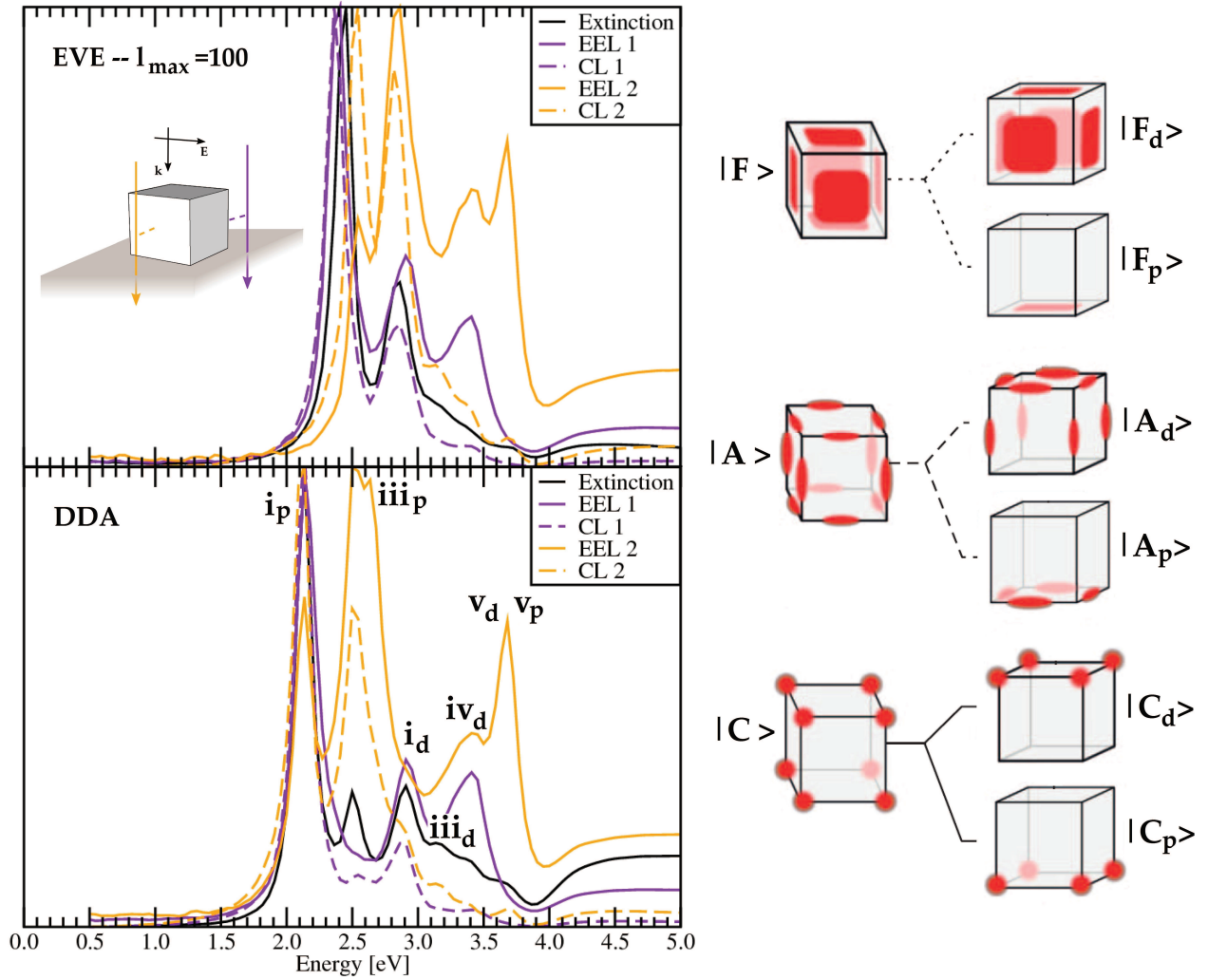


FIGURE 4.20 – [Gauche] Spectres d’extinction, de pertes d’énergie d’électrons (EEL) et de cathodoluminescence (CL) d’un cube d’argent de 60 nm de côté discrétisé par 8000 dipôles sur un substrat de constante diélectrique $\epsilon_{\text{sub}} = 4.2025$ calculés par DDA et par EVE avec $l_{\text{max}} = 100$.

[Droite] Schéma d’hybridation induite par le substrat des modes de coins $|C\rangle$, d’arêtes $|A\rangle$ et de faces $|F\rangle$ en composantes proximales $|C_p\rangle$, $|A_p\rangle$ et $|F_p\rangle$, et distales $|C_d\rangle$, $|A_d\rangle$ et $|F_d\rangle$.

Conclusion

Conclusions

L'objectif poursuivi tout au long de cette thèse était de développer une méthode numérique innovante permettant de calculer les propriétés optiques (spectres d'absorption, de diffusion, d'extinction, de pertes d'énergie d'électrons et de cathodoluminescence) de nanoparticules métalliques isolées et couplées. Pour obtenir cette méthode, nommée EVE pour « EigenVector Expansion », nous avons choisi d'utiliser une décomposition en modes propres du formalisme de l'approximation des dipôles discrets (DDA). Ces modes propres sont calculés à partir de matrices décrivant les géométries des particules composant le système et totalement indépendantes de l'environnement extérieur. Une fois ces modes propres connus, ils sont stockés et utilisés comme fonctions de base à partir desquelles on développe le système linéaire à résoudre. Ce faisant, il a été montré qu'il est possible d'obtenir un nouveau système linéaire dont la taille est déterminée par le nombre de vecteurs de base. Si ces modes propres sont indépendants de l'énergie, la décomposition des matrices d'interaction et de couplage dans cette base ne nuit pas au caractère électrodynamique du problème étant donné que ces dernières conservent leurs dépendances en fréquence. Afin de limiter la taille de la base de décomposition, un critère de sélection a été introduit sur base d'une évaluation de la probabilité d'excitation des modes propres pour un champ extérieur donné. L'analyse de la complexité de cette approche a révélé que le temps de calcul est principalement dû à la construction de la matrice de couplage entre les particules. Les conditions pour que cette complexité soit moins élevée que celle du DDA ont été déterminées. En particulier, il a été montré que, dans le cas d'un système composé d'un ensemble de particules identiques, le rapport des complexités est proportionnel au rapport entre le nombre d'itérations nécessaire pour atteindre la convergence en DDA et le nombre de modes propres constituant la base en EVE.

Notre approche a ensuite été éprouvée sur différents systèmes plasmoniques. Tout d'abord, nous avons considéré des assemblages de carrés d'argent grâce auxquels nous avons pu montrer que la méthode se révèle particulièrement efficace avec un nombre très faible de vecteurs propres. En effet, des spectres avec une erreur maximale inférieure à 0.05 eV en terme de position en énergie des résonances ont été obtenus avec trois modes propres sélectionnés parmi 10800. L'analyse des modes a également été effectuée au moyen de cartes de densités de charge et a permis de mettre en évidence la nature des résonances apparaissant dans les spectres. Les temps moyens d'exécution en DDA et en EVE ont été comparés, ce qui a permis de montrer que l'utilisation de la méthode de décomposition en modes propres apporte un gain de temps assez conséquent. Ainsi, les très

bonnes performances obtenues pour ces systèmes nous conduisent à conclure que notre méthode doit être particulièrement bien adaptée aux assemblages de particules identiques.

Ensuite, les résonances de Fano d'une structure en dolmen d'or ont été étudiées par la méthode de décomposition en modes propres. Il a ainsi été constaté que le critère de sélection basé sur les particules isolées se révèle inadapté pour rendre compte des phénomènes observés dans le spectre d'extinction. Ceci provient du fait que ces phénomènes sont dus à l'interaction entre des modes du monomère et du dimère qui sont orthogonaux entre eux et que les modes du dimère sont également orthogonaux au champ appliqué. Pour remédier à cette limitation, nous avons étendu le critère de sélection pour les trois directions de l'espace afin d'inclure des modes orthogonaux au champ appliqué. Si cette technique ad hoc permet de rendre compte de l'apparition des résonances de Fano dans le spectre d'extinction, elle a le désavantage d'agrandir artificiellement la base des modes propres et donc de réduire l'efficacité de la méthode. Il a également été constaté que l'utilisation d'un nombre faible de modes propres amène des imprécisions de l'ordre de 0.1 eV sur les positions des résonances et que les intensités relatives sont mal décrites.

Finalement, les effets de substrat ont été étudiés dans le cas d'un cube d'argent déposé sur du Si_3N_4 . L'utilisation de la méthode de décomposition en modes propres a révélé que si les spectres ont une forme générale assez bonne avec un petit nombre de modes propres, ce n'est pas le cas des positions en énergies des résonances. Cette observation a été expliquée par la brisure de symétrie introduite par le substrat et par le fait que les modes propres sont, par construction, liés à la symétrie des particules isolées. En conséquence, vu la complexité géométrique des résonances, il est nécessaire d'agrandir la base pour obtenir de meilleurs résultats. Cependant, même avec une base relativement étendue des différences subsistent et remettent en question l'applicabilité de la méthode pour obtenir des résultats quantitatifs lorsque les effets de substrat entrent en jeu. Néanmoins, le comportement qualitatif est obtenu avec peu de vecteurs propres. De plus, l'analyse du couplage avec le substrat et de l'hybridation des modes restent possibles dans une certaine mesure.

Liste des contributions principales

Ci-dessous est présentée la liste des contributions principales réalisées dans le cadre de cette thèse :

- (1). développement d'une méthode numérique innovante pour calculer les propriétés optiques de systèmes plasmoniques isolés et couplés ;
- (2). implémentation de cette méthode dans le code EVE ;
- (3). ajout du calcul du spectre de cathodoluminescence dans les codes DDEELS et EVE ;
- (4). ajout du calcul avec substrat par la méthode des images dans les codes DDEELS et EVE ;
- (5). analyse et comparaison des complexités algorithmiques de la méthode originale et du DDA standard ;
- (6). application de la méthode originale pour l'analyse du couplage de carrés d'argent, comparaison avec le DDA standard et discussion en termes de symétrie ;

- (7). utilisation de la méthode originale pour l'étude des résonances de Fano dans les dolmens d'or et discussion d'un critère de sélection ad hoc adapté au problème ;
- (8). analyse de l'influence des effets de substrat sur les spectres d'extinction, de pertes d'énergie d'électrons et de cathodoluminescence d'un cube d'argent et comparaison avec le DDA standard.

Perspectives

Cette thèse nous a permis de développer une méthode numérique, basée sur un développement en modes propres du DDA, dédiée à l'étude des propriétés de réponses électromagnétiques de systèmes plasmoniques couplés. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des spectres d'absorption, de diffusion, d'extinction, de pertes d'énergie d'électrons et de cathodoluminescence approchant ceux calculés par DDA avec un nombre de modes propres relativement faible. Cependant, notre méthode reste une approximation du DDA et les résultats obtenus ne sont pas en concordance parfaite. Néanmoins, grâce à une complexité algorithmique plus avantageuse, elle offre, sous certaines conditions, un gain de temps significatif.

Ces conclusions sont basées sur l'étude de différents systèmes plasmoniques. Malgré tout, cette étude est loin d'être exhaustive et il semble nécessaire de compléter celle-ci en appliquant la méthode de décomposition en modes propres à d'autres géométries et configurations. En particulier, il serait bon de confirmer que notre méthode est particulièrement bien adaptée à l'étude des assemblages de particules identiques. A partir de ces résultats, il serait intéressant d'investiguer en profondeur la relation entre la géométrie (ou la symétrie) d'une particule et la taille de la base nécessaire pour atteindre une convergence suffisante dans les spectres. En parallèle, il pourrait également être intéressant de se pencher sur d'autres possibilités pour générer et sélectionner les modes propres constituant la base. Ceci pourrait, en effet, améliorer davantage les performances de la méthode. Cela est d'autant plus vrai pour les systèmes comprenant un substrat pour lesquels nous avons vu les difficultés d'obtenir des résultats quantitatifs.

Remarque finale

Nous espérons vivement que ce travail de thèse permettra d'inspirer des travaux ultérieurs et de contribuer à l'élaboration d'une méthode numérique efficace adaptée à l'étude des propriétés optiques des systèmes plasmoniques couplés. Pour encourager la poursuite des recherches engagées dans cette thèse, le nouveau code que nous avons développé a été placé sous license libre et est disponible gratuitement.

Bibliographie

- [1] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, John Wiley & Sons, 2 ed., 1975.
- [2] L. Novotny and B. Hecht, *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, 1 ed., 2006.
- [3] S. A. Maier, *Plasmonics : Fundamentals and Applications*, Springer, 1 ed., 2007.
- [4] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, 1 ed., 1983.
- [5] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and A. A. Lacy, *Scattering, Absorption and Emission of Light by Small Particles*, Cambridge University Press, 2 ed., 2005.
- [6] M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle Systems*, Wiley-VCH, 1 ed., 2011.
- [7] O. Martin, C. Girard, and A. Dereux, "Generalized field propagator for electromagnetic scattering and light confinement," *Phys. Rev. Lett.* **74**(4), pp. 526 – 529, 1995.
- [8] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, "Electronic excitations : density-functional versus many-body green's-function approaches," *Rev. Mod. Phys.* **74**(2), pp. 601–659, 2002.
- [9] J. A. Scholl, A. L. Koh, and J. A. Dionne, "Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles," *Nature* **483**, pp. 421–428, 2012.
- [10] S. Raza, N. Stenger, S. Kadkhodazadeh, S. V. Fischer, N. Kotesha, A.-P. Jauho, A. Burrows, M. Wubs, and N. A. Mortensen, "Blueshift of the surface plasmon resonance in silver nanoparticles studied with eels," *Nanophotonics* **2**(131), 2013.
- [11] V. Myroshnychenko, J. Rodriguez-Fernandez, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, and F. J. Garcia de Abajo, "Modelling the optical response of gold nanoparticles," *Chem. Soc. Rev.* **37**, pp. 1792–1805, 2008.
- [12] J. M. McMahon, S. K. Gray, and G. C. Schatz, "Nonlocal optical response of metal nanostructures with arbitrary shape," *Phys. Rev. Lett.* **103**, p. 097403, 2009.
- [13] J. M. McMahon, S. K. Gray, and G. C. Schatz, "Calculating nonlocal optical properties of structures with arbitrary shape," *Phys. Rev. B* **82**, p. 035423, 2010.
- [14] S. Ali, H. Tercas, and J. T. Mendonca, "Nonlocal plasmon excitation in metallic nanostructures," *Phys. Rev. B* **83**, p. 153401, 2011.
- [15] "Nonlocal formalism for nanoplasmonics : Phenomenological and semi-classical considerations," *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **11**(4), pp. 303 – 309, 2013.

- [16] S. Raza, G. Toscano, A.-P. Jauho, M. Wubs, and N. A. Mortensen, "Unusual resonances in nanoplasmonic structures due to nonlocal response," *Phys. Rev. B* **84**, p. 121412, 2011.
- [17] J. M. McMahon, Y. Wang, L. J. Sherry, R. P. Van Duyne, L. D. Marks, S. K. Gray, and G. C. Schatz, "Correlating the structure, optical spectra, and electrodynamics of single silver nanocubes," *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(7), pp. 2731–2735, 2009.
- [18] F. J. Garcia de Abajo, "Nonlocal effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, dimers, and waveguides," *The Journal of Physical Chemistry C* **112**(46), pp. 17983–17987, 2008.
- [19] Y. Luo, A. I. Fernandez-Dominguez, A. Wiener, S. A. Maier, and J. B. Pendry, "Surface plasmons and nonlocality : A simple model," *Phys. Rev. Lett.* **111**, p. 093901, 2013.
- [20] M. A. L. Marques, *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*, Springer, 1 ed., 2012.
- [21] P. Zhang, J. Feist, A. Rubio, P. Garcia-Gonzalez, and F. J. Garcia-Vidal, "Ab initio," *Phys. Rev. B* **90**, p. 161407, 2014.
- [22] T. V. Teperik, P. Nordlander, J. Aizpurua, and A. G. Borisov, "Quantum effects and nonlocality in strongly coupled plasmonic nanowire dimers," *Optics Express* **21**(22), 2013.
- [23] K. Andersen, K. L. Jensen, N. A. Mortensen, and K. S. Thygesen, "Visualizing hybridized quantum plasmons in coupled nanowires : From classical to tunneling regime," *Phys. Rev. B* **87**, p. 235433, 2013.
- [24] J. Zuloaga, E. Prodan, and P. Nordlander, "Quantum description of the plasmon resonances of a nanoparticle dimer," *Nano Letters* **9**(2), pp. 887–891, 2009.
- [25] A. Wiener, H. Duan, M. Bosman, A. P. Horsfield, J. B. Pendry, J. K. W. Yang, S. A. Maier, and A. I. Fernández-Domínguez, "Electron-energy loss study of nonlocal effects in connected plasmonic nanoprisms," *ACS Nano* **7**(7), pp. 6287–6296, 2013.
- [26] J. M. McMahon, S. K. Gray, and G. C. Schatz, "Optical properties of nanowire dimers with a spatially nonlocal dielectric function," *Nano Letters* **10**(9), pp. 3473–3481, 2010.
- [27] L. Stella, P. Zhang, F. J. Garcia-Vidal, A. Rubio, and P. Garcia-Gonzalez, "Performance of nonlocal optics when applied to plasmonic nanostructures," *The Journal of Physical Chemistry C* **117**(17), pp. 8941–8949, 2013.
- [28] R. Esteban, A. G. Borisov, P. Nordlander, and J. Aizpurua, "Bridging quantum and classical plasmonics with a quantum-corrected model," *Nature Communications* **3**, p. 825, 2012.
- [29] P. G. Lisinetskaya and R. Mitrić, "Ab initio," *Phys. Rev. B* **89**, p. 035433, 2014.
- [30] F. M. Kahnert, "Numerical methods in electromagnetic scattering theory," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **79-80**, pp. 775–824, 2003.
- [31] M. I. Mishchenko, J. W. Hovenier, and L. D. Travis, *Light Scattering by Nonspherical Particles*, Academic Press, 1 ed., 2000.
- [32] G. Mie, "Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen," *Ann. Phys. (Leipzig)* **25**, pp. 377–445, 1908.

- [33] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*, John Wiley and Sons, 1 ed., 1957.
- [34] M. Mishchenko and P. Martin, "Peter waterman and t-matrix methods," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **123**, pp. 2 – 7, 2013.
- [35] P. C. Waterman, "Symmetry, unitarity, and geometry in electromagnetic scattering," *Phys. Rev. D* **3**(4), pp. 825–839, 1971.
- [36] B. Peterson and S. Ström, "T matrix for electromagnetic scattering from an arbitrary number of scatterers and representations of $e(3)$," *Phys. Rev. D* **8**(10), pp. 3661–3678, 1973.
- [37] B. Peterson and S. Ström, "T-matrix formulation of electromagnetic scattering from multi-layered scatterers," *Phys. Rev. D* **10**(8), pp. 2670–2684, 1974.
- [38] B. Peterson and S. Ström, "Matrix formulation of acoustic scattering from an arbitrary number of scatterers," *JASA* **56**, pp. 771–780, 1974.
- [39] J. M. Gérardy and M. Ausloos, "Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of maxwell's equations. the long-wavelength limit," *Phys. Rev. B* **22**, pp. 4950–4959, 1980.
- [40] J. M. Gérardy and M. Ausloos, "Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of maxwell's equations. ii. optical properties of aggregated metal spheres," *Phys. Rev. B* **25**, pp. 4204–4229, 1982.
- [41] J. M. Gérardy and M. Ausloos, "Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of maxwell's equations. iii. heterogeneous spheres," *Phys. Rev. B* **30**, pp. 2167–2181, 1984.
- [42] J. M. Gérardy and M. Ausloos, "Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of maxwell's equations. iv. proximity, bulk, surface, and shadow effects (in binary clusters)," *Phys. Rev. B* **27**, pp. 6446–6463, 1983.
- [43] M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and D. W. Mackowski, "T-matrix computations of light scattering by nonspherical particles : A review," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **55**(5), pp. 535 – 575, 1996.
- [44] P. A. Martin, *Multiple Scattering : Interaction of Time-Harmonic Waves with N Obstacles*, Cambridge University Press, 1 ed., 2006.
- [45] M. J. Berg, A. Chakrabarti, and C. M. Sorensen, "General derivation of the total electromagnetic cross sections for an arbitrary particle," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **110**, pp. 43–50, 2009.
- [46] F. J. Garcia de Abajo and J. Aizpurua, "Numerical simulation of electron energy loss near inhomogeneous dielectrics," *Phys. Rev. B* **56**, pp. 15873–15884, 1997.
- [47] F. J. Garcia de Abajo and A. Howie, "Relativistic electron energy loss and electron-induced photon emission in inhomogeneous dielectrics," *Phys. Rev. Lett.* **80**, pp. 5180–5183, 1998.
- [48] F. J. Garcia de Abajo and A. Howie, "Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics," *Phys. Rev. B* **65**, p. 115418, 2002.

- [49] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, "Scattering and absorption of light by non-spherical dielectric grains," *Astrophys. J.* **186**, pp. 705 – 714, 1973.
- [50] B. T. Draine, "The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains," *Astrophys. J.* **333**(2), 1988.
- [51] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for scattering calculations," *J. Opt. Soc. Am. A* **11**(4), pp. 1491–1499, 1994.
- [52] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-dipole approximation for periodic targets :theory and tests," *J. Opt. Soc. Am. A* **25**(11), pp. 2693–2703, 2008.
- [53] P. J. Flatau and B. T. Draine, "Fast near field calculations in the discrete dipole approximation for regular rectilinear grids," *Optics Express* **20**(2), 2012.
- [54] M. A. Yurkin and A. G. Hoekstra, "The discrete dipole approximation : An overview and recent developments," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **106**, pp. 558–559, 2007.
- [55] B. T. Draine and J. Goodman, "Beyond clausius-mossotti : Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation," *Astrophys. J.* **405**(11), 1993.
- [56] M. J. Collinge and B. T. Draine, "Discrete-dipole approximation with polarizabilities that account for both finite wavelength and target geometry," *J. Opt. Soc. Am. A* **21**(10), pp. 2023 – 2028, 2004.
- [57] A. Rahmani, P. C. Chaumet, and G. W. Bryant, "On the importance of local-field corrections for polarizable particles on a finite lattice : Application to the discrete dipole approximation," *J. Astrophys.* **607**(2), pp. 873–878, 2004.
- [58] O. J. F. Martin and N. B. Piller, "Electromagnetic scattering in polarizable backgrounds," *Phys. Rev. E* **58**, pp. 3909–3915, 1998.
- [59] V. A. Markel, "Antisymmetrical optical states," *J. Opt. Soc. Am. B* **12**(10), pp. 1783 – 1791, 1995.
- [60] S. K. Yee, "Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell's equations in isotropic media," *IEEE Trans. Antennas Propag.* **14**, pp. 302–307, 1966.
- [61] A. Taflove, *Computational Electrodynamics : The Finite-Difference Time-Domain Method*, Artech House, 1 ed., 1995.
- [62] Y. Saad, *Iterative Methods for Sparse Linear Systems*, Society for Industrial and Applied Mathematics, 2 ed., 2003.
- [63] D. W. Mackowski, "Discrete dipole moment method for calculation of the t matrix for nonspherical particles," *J. Opt. Soc. Am. A* **19**, pp. 881–893, 2002.
- [64] S.-O. Guillaume, F. J. Garcia de Abajo, and L. Henrard, "Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics," *Phys. Rev. B* **88**, p. 245439, 2013.
- [65] K. H. Fung, A. Kumar, and N. X. Fang, "Electron-photon scattering mediated by localized plasmons : A quantitative analysis by eigen-response theory," *Phys. Rev. B* **89**, p. 045408, 2014.

- [66] W. Cheney and D. Kincaid, *Numerical Mathematics and Computing*, Thomson Brooks/Cole, 6 ed., 2008.
- [67] F. R., "Theory of the optical properties of ionic crystal cubes," *Phys. Rev. B* **11**, pp. 1732–1740, 1975.
- [68] L. J. Sherry, S.-H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley, and Y. Xia, "Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes," *Nano Letters* **5**(10), pp. 2034–2038, 2005.
- [69] E. Ringe, J. M. McMahon, K. Sohn, C. Cobley, Y. Xia, J. Huang, G. C. Schatz, L. D. Marks, and R. P. Van Duyne, "Unraveling the effects of size, composition, and substrate on the localized surface plasmon resonance frequencies of gold and silver nanocubes : A systematic single-particle approach," *The Journal of Physical Chemistry C* **114**(29), pp. 12511–12516, 2010.
- [70] S. Mazzucco, N. Geuquet, J. Ye, O. StÃ©phan, W. Van Roy, P. Van Dorpe, L. Henrard, and M. Kociak, "Ultralocal modification of surface plasmons properties in silver nanocubes," *Nano Letters* **12**(3), pp. 1288–1294, 2012.
- [71] O. Nicoletti, F. de la Peña, R. K. Leary, D. J. Holland, C. Ducati, and P. A. Midgley, "Three-dimensional imaging of localized surface plasmon resonances of metal nanoparticles," *Nature* **502**(7469), pp. 80 – 84, 2013.
- [72] R. Near, S. Hayden, and M. El-Sayed, "Extinction vs absorption : Which is the indicator of plasmonic field strength for silver nanocubes ?," *The Journal of Physical Chemistry C* **116**(43), pp. 23019–23026, 2012.
- [73] V. Iberi, N. W. Bigelow, N. Mirsaleh-Kohan, S. Griffin, P. D. Simmons, B. S. Guiton, D. J. Masiello, and J. P. Camden, "Resonance-rayleigh scattering and electron energy-loss spectroscopy of silver nanocubes," *The Journal of Physical Chemistry C* **118**(19), pp. 10254–10262, 2014.
- [74] S. Zhang, K. Bao, N. J. Halas, H. Xu, and P. Nordlander, "Substrate-induced fano resonances of a plasmonic nanocube : A route to increased-sensitivity localized surface plasmon resonance sensors revealed," *Nano Letters* **11**(4), pp. 1657–1663, 2011.
- [75] N. Grillet, D. Manchon, F. Bertorelle, C. Bonnet, M. Broyer, E. Cottancin, J. LermÃ©, M. Hiltenkamp, and M. Pellarin, "Plasmon coupling in silver nanocube dimers : Resonance splitting induced by edge rounding," *ACS Nano* **5**(12), pp. 9450–9462, 2011.
- [76] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constants of the noble metals," *Phys. Rev. B* **6**(12), 1972.
- [77] R. Marty, G. Baffou, A. Arbouet, C. Girard, and R. Quidant, "Charge distribution induced inside complex plasmonic nanoparticles," *Optics Express* **18**(3), pp. 3035 – 3044, 2010.
- [78] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, *Group Theory : Application to the Physics of Condensed Matter*, Springer-Verlag, 1 ed., 2008.
- [79] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Harcourt, 1 ed., 1976.

- [80] V. Myroshnychenko, J. Nelayah, G. Adamo, N. Geuquet, J. Rodriguez-Fernandez, I. Pastoriza-Santos, K. F. MacDonald, L. Henrard, L. M. Liz-Marzán, N. I. Zheludev, M. Kociak, and F. J. García de Abajo, "Plasmon spectroscopy and imaging of individual gold nanodecahedra : A combined optical microscopy, cathodoluminescence, and electron energy-loss spectroscopy study," *Nano Letters* **12**(8), pp. 4172–4180, 2012.
- [81] W. Zhang, B. Gallinet, and O. J. F. Martin, "Symmetry and selection rules for localized surface plasmon resonances in nanostructures," *Phys. Rev. B* **81**, p. 233407, 2010.
- [82] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, and P. Nordlander, "A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures," *Science* **302**(5644), 2003.
- [83] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M. I. Stockman, "Plasmon hybridization in nanoparticle dimers," *Nano Lett.* **4**(5), 2004.
- [84] T. J. Davis, D. E. Gomez, and K. C. Vernon, "Simple model for the hybridization of surface plasmon resonances in metallic nanoparticles," *Nano Letters* **10**(7), pp. 2618–2625, 2010.
- [85] M. Hentschel, M. Saliba, R. Vogelgesang, H. Giessen, A. P. Alivisatos, and N. Liu, "Transition from isolated to collective modes in plasmonic oligomers," *Nano Letters* **10**(7), pp. 2721–2726, 2010.
- [86] M. Hentschel, D. Dregely, R. Vogelgesang, H. Giessen, and N. Liu, "Plasmonic oligomers : The role of individual particles in collective behavior," *ACS Nano* **5**(3), pp. 2042–2050, 2011.
- [87] M. Hentschel, M. Schaeferling, T. Weiss, N. Liu, and H. Giessen, "Three-dimensional chiral plasmonic oligomers," *Nano Letters* **12**(5), pp. 2542–2547, 2012.
- [88] M. Rahmani, D. Y. Lei, V. Giannini, B. Lukiyanchuk, M. Ranjbar, T. Y. F. Liew, M. Hong, and S. A. Maier, "Subgroup decomposition of plasmonic resonances in hybrid oligomers : Modeling the resonance lineshape," *Nano Letters* **12**(4), pp. 2101–2106, 2012.
- [89] A. Yanai, M. Grajower, G. M. Lerman, M. Hentschel, H. Giessen, and U. Levy, "Near- and far-field properties of plasmonic oligomers under radially and azimuthally polarized light excitation," *ACS Nano* **8**(5), pp. 4969–4974, 2014.
- [90] S.-O. Guillaume, N. Geuquet, and L. Henrard, "Numerical study of optical and eels response of coupled metallic nanoparticles," *Proceedings of SPIE* **8096**, p. 80962E, 2010.
- [91] U. Fano, "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts," *Phys. Rev.* **124**, pp. 1866–1878, 1961.
- [92] Y. S. Joe, A. M. Satanin, and K. C. S., "Classical analogy of fano resonances," *Phys. Scr.* **74**(259), 2006.
- [93] B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier, N. J. Halas, P. Nordlander, H. Giessen, and C. T. Chong, "The fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials," *Nature Materials* **9**, pp. 707–715, 2010.
- [94] A. E. Miroshnichenko, S. Flach, and Y. S. Kivshar, "Fano resonances in nanoscale structures," *Rev. Mod. Phys.* **82**(3), 2010.

- [95] Y. Francescato and S. A. Maier, "Plasmonic systems unveiled by fano resonances," *ACS Nano* **6**(2), pp. 1830–1838, 2012.
- [96] S. Zhang, D. A. Genov, Y. Wang, M. Liu, and X. Zhang, "Plasmon-induced transparency in metamaterials," *Phys. Rev. Lett.* **101**, p. 047401, 2008.
- [97] N. Verellen, Y. Sonnefraud, H. Sobhani, F. Hao, V. V. Moshchalkov, P. V. Dorpe, P. Nordlander, and S. A. Maier, "Fano resonances in individual coherent plasmonic nanocavities," *Nano Lett.* **9**(4), 2009.
- [98] C. Forestiere, L. Dal Negro, and G. Miano, "Theory of coupled plasmon modes and fano-like resonances in subwavelength metal structures," *Phys. Rev. B* **88**, p. 155411, 2013.
- [99] V. Giannini, Y. Francescato, H. Amrania, C. C. Phillips, and S. A. Maier, "Fano resonances in nanoscale plasmonic systems : A parameter-free modeling approach," *Nano Letters* **11**(7), pp. 2835–2840, 2011.
- [100] B. Gallinet and O. J. F. Martin, "Ab initio theory of fano resonances in plasmonic nanostructures and metamaterials," *Phys. Rev. B* **83**, p. 235427, 2011.
- [101] B. Gallinet and O. J. F. Martin, "Influence of electromagnetic interactions on the line shape of plasmonic fano resonances," *ACS Nano* **5**(11), pp. 8999–9008, 2011.
- [102] B. Gallinet and O. J. F. Martin, "Relation between near-field and far-field properties of plasmonic fano resonances," *Optics Express* **19**, pp. 22167–22175, 2011.
- [103] A. Lovera, B. Gallinet, P. Nordlander, and O. J. Martin, "Mechanisms of fano resonances in coupled plasmonic systems," *ACS Nano* **7**(5), pp. 4527–4536, 2013.
- [104] T. G. Habteyes, S. Dhuey, S. Cabrini, P. J. Schuck, and S. R. Leone, "Theta-shaped plasmonic nanostructures : Bringing dark multipole plasmon resonances into action via conductive coupling,"
- [105] L. Niu, J. B. Zhang, Y. H. Fu, S. Kulkarni, and B. Luky'anchuk, "Fano resonance in dual-disk ring plasmonic nanostructures," *Optics Express* **19**(23), 2011.
- [106] J. A. Fan, K. Bao, C. Wu, J. Bao, R. Bardhan, N. J. Halas, V. N. Manoharan, G. Shvets, P. Nordlander, and F. Capasso, "Fano-like interference in self-assembled plasmonic quadrumer clusters," *Nano Letters* **10**(11), pp. 4680–4685, 2010.
- [107] Z. Fang, J. Cai, Z. Yan, P. Nordlander, N. J. Halas, and X. Zhu, "Removing a wedge from a metallic nanodisk reveals a fano resonance," *Nano Letters* **11**(10), pp. 4475–4479, 2011.
- [108] G. Bachelier, I. Russier-Antoine, E. Benichou, C. Jonin, N. Del Fatti, F. Vallée, and P.-F. Brevet, "Fano profiles induced by near-field coupling in heterogeneous dimers of gold and silver nanoparticles," *Phys. Rev. Lett.* **101**, p. 197401, 2008.
- [109] N. A. Mirin, K. Bao, and P. Nordlander, "Fano resonances in plasmonic nanoparticle aggregates," *The Journal of Physical Chemistry A* **113**(16), pp. 4028–4034, 2009.
- [110] J. B. Lassiter, H. Sobhani, J. A. Fan, J. Kundu, F. Capasso, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Fano resonances in plasmonic nanoclusters : Geometrical and chemical tunability," *Nano Letters* **10**(8), pp. 3184–3189, 2010.

- [111] S. Mukherjee, H. Sobhani, J. B. Lassiter, R. Bardhan, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Fano-shells : Nanoparticles with built-in fano resonances," *Nano Letters* **10**(7), pp. 2694–2701, 2010.
- [112] F. Hao, Y. Sonnefraud, P. V. Dorpe, S. A. Maier, N. J. Halas, and P. Nordlander, "Symmetry breaking in plasmonic nanocavities : Subradiant lspr sensing and a tunable fano resonance," *Nano Letters* **8**(11), pp. 3983–3988, 2008.
- [113] Z.-J. Yang, Z.-S. Zhang, L.-H. Zhang, Q.-Q. Li, Z.-H. Hao, and Q.-Q. Wang, "Fano resonances in dipole-quadrupole plasmon coupling nanorod dimers," *Optics Letters* **36**(9), pp. 1542–1544, 2011.
- [114] A. Artar, A. A. Yanik, and H. Altug, "Multispectral plasmon induced transparency in coupled meta-atoms," *Nano Letters* **11**(4), pp. 1685–1689, 2011.
- [115] A. Artar, A. A. Yanik, and H. Altug, "Directional double fano resonances in plasmonic hetero-oligomers," *Nano Letters* **11**(9), pp. 3694–3700, 2011.
- [116] D. Dregely, M. Hentschel, and H. Giessen, "Excitation and tuning of higher-order fano resonances in plasmonic oligomer clusters," *ACS Nano* **5**(10), pp. 8202–8211, 2011.
- [117] N. Verellen, P. Van Dorpe, C. Huang, K. Lodewijks, G. A. E. Vandenbosch, L. Lagae, and V. V. Moshchalkov, "Plasmon line shaping using nanocrosses for high sensitivity localized surface plasmon resonance sensing," *Nano Letters* **11**(2), pp. 391–397, 2011.
- [118] J. Sancho-Parramon and S. Bosch, "Dark modes and fano resonances in plasmonic clusters excited by cylindrical vector beams," *ACS Nano* **6**(9), pp. 8415–8423, 2012.
- [119] J. B. Lassiter, H. Sobhani, M. W. Knight, W. S. Mielczarek, P. Nordlander, and N. J. Halas, "Designing and deconstructing the fano lineshape in plasmonic nanoclusters," *Nano Letters* **12**(2), pp. 1058–1062, 2012.
- [120] B. Hopkins, A. N. Poddubny, A. E. Miroshnichenko, and Y. S. Kivshar, "Revisiting the physics of fano resonances for nanoparticle oligomers," *Phys. Rev. A* **88**, p. 053819, 2013.
- [121] T.-R. Liu, Z.-K. Zhou, C. Jin, and X. Wang, "Tuning triangular prism dimer into fano resonance for plasmonic sensor," *Plasmonics* **8**(2), pp. 885–890, 2013.
- [122] W.-S. Chang, J. B. Lassiter, P. Swanglap, H. Sobhani, S. Khatua, P. Nordlander, N. J. Halas, and S. Link, "A plasmonic fano switch," *Nano Letters* **12**(9), pp. 4977–4982, 2012.
- [123] Z.-K. Zhou, X.-N. Peng, Z.-J. Yang, Z.-S. Zhang, M. Li, X.-R. Su, Q. Zhang, X. Shan, Q.-Q. Wang, and Z. Zhang, "Tuning gold nanorod-nanoparticle hybrids into plasmonic fano resonance for dramatically enhanced light emission and transmission," *Nano Letters* **11**(1), pp. 49–55, 2011.
- [124] G. F. Walsh and L. Dal Negro, "Enhanced second harmonic generation by photonic-plasmonic fano-type coupling in nanoplasmonic arrays," *Nano Letters* **13**(7), pp. 3111–3117, 2013.
- [125] P. Gay-Balmaz and O. Martin, "Validity domain and limitation of non-retarded green's tensor for electromagnetic scattering at surfaces," *Optics Communication* **184**, pp. 37–47, 2000.

- [126] P. Gay-Balmaz and O. Martin, "Electromagnetic scattering of high-permittivity particles on a substrate," *Applied Optics* **40**, pp. 4562–4569, 2001.
- [127] V. L. Y. Loke and M. P. Menguc, "Surface waves and atomic force microscope probe-particle near-field coupling : discrete dipole approximation with surface interaction," *J. Opt. Soc. Am. A* **27**(10), 2010.
- [128] M. Duval Malinsky, K. L. Kelly, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, "Nanosphere lithography : Effect of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B* **105**(12), pp. 2343–2350, 2001.
- [129] N. Geuquet and L. Henrard, "Eels and optical response of a noble metal nanoparticle in the frame of a discrete dipole approximation," *Ultramicroscopy* **110**(8), 2010.
- [130] K. C. Vernon, A. M. Funston, C. Novo, D. E. Gomez, P. Mulvaney, and T. J. Davis, "Influence of particle-substrate interaction on localized plasmon resonances," *Nano Letters* **10**(6), pp. 2080–2086, 2010.