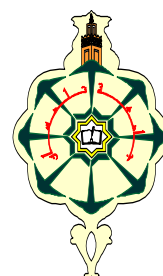


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



THESE

Présentée devant
L'UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Par

SENOUDI Assia Rachida

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Physique des matériaux

***Etude des Propriétés Optiques des Nanostructures Métal
Composite par la Méthode des Eléments Finis***

Soutenue en 2010

Jury : Madame et Messieurs

<i>BENMOUNA Mustapha</i>	Professeur - Université de Tlemcen	Président
<i>HAMDACHE Fatéma</i>	Professeur - USTO Oran	Examineur
<i>KAMECHE Mostéfa</i>	Professeur - USTO MB Oran	Examineur
<i>BOUHAFS Bachir</i>	Professeur - Université de Sidi Belabbés	Examineur
<i>BOUSSAID Abdelhak</i>	Maître de conférence - Université de Tlemcen	Examineur
<i>INAL Mokhtar</i>	Professeur - Université de Tlemcen	Directeur de thèse

A la mémoire de mes parents,

A mes sœurs et frères,

A mes neveux et nièces,

A ma famille.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au sein de l'université Abou Bekr Belkaid, Faculté des Sciences Tlemcen. Sa réalisation a été accompagnée d'événements inoubliables. Je tiens à remercier toutes les personnes, qui au hasard de ces événements ont contribué à ouvrir des perspectives pour mes travaux.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de Thèse monsieur le professeur MOKHTAR INAL du laboratoire de physique théorique de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, pour sa patience et son intérêt continuels au bon déroulement de ce travail.

Je tiens à remercier monsieur le professeur MUSTAPHA BENMOUNA de l'UAB de Tlemcen, pour avoir bien voulu présider le jury. Sa présence apportera certainement d'autres horizons à mes travaux et recherches.

Mme HAMDACHE FATEMA, Professeur de l'université des Sciences et technologies d'Oran (USTO), a bien voulu faire parti du jury et eu la grande gentillesse d'examiner le travail présent, qu'elle accepte mes sincères remerciements.

Je tiens aussi à présenter mes remerciements à monsieur le professeur MOSTEFA KAMECHE de l'université des Sciences et technologies d'Oran (USTO), pour avoir bien voulu accepter de faire parti du jury et d'examiner cette thèse.

Mes remerciements vont aussi au Professeur BOUHAFS BACHIR, de l'université de Sidi Belabbés (USTB), qui a accepté de participer au jury et d'examiner la présente thèse, qu'il accepte mes sincères remerciements.

Monsieur le Docteur ABDELHAK BOUSSAID de l'UAB de Tlemcen qui a accepté d'examiner ce travail, a été d'un grand soutien pour moi, je lui suis très reconnaissante pour tous les précieux conseils, son encouragement, sa disponibilité et sa grande qualité humaine. Je lui présente mes remerciements et ma gratitude.

Il m'est très agréable de remercier, monsieur le professeur Mabrouk BENHAMOU de l'université BEN M'SIK Maroc, notre collaboration a été fructueuse.

The great thanks and my recognition go to Mister professor MICHAEL BOCKSTALLER of Carnegie Mellon of USA, who during these years did not cease directing me and putting me in the right way, the belief which it had in me was in much in the realization of this work.

Il me tient à cœur également d'exprimer ici ma profonde amitié au Pr. Ilhem Faiza HAKEM. Durant toutes ces années, elle était présente à mes cotés, subissant mes périodes de découragement avec beaucoup de gentillesse. Il n'y a pas de mots pour la remercier pour tout ce qu'elle a fait.

Je n'oublierais pas les personnes qui au hasard du parcours ont ouvert pour moi certaines portes, parmi elles le Dr. Guillaume BACHELIER du laboratoire de spectrométrie ionique et moléculaire LASIM CNRS, qui m'a inspiré dans la conception informatique.

Je n'oublie pas mon amie Farah LALLAM à qui je souhaite beaucoup de courage et surtout une route sans entraves.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre 1 : Propriétés optiques des métaux nobles	
1. Introduction.....	8
2. Présentation des métaux nobles massifs	10
2.1 Propriétés électroniques	10
2.2 Propriétés optiques des métaux nobles	13
2.2.1 Constantes optiques	13
2.2.2 Fonction diélectrique	14
2.2.2.a Contribution des transitions intrabande : Modèle de Drude Classique	15
2.2.2.b Contribution des transitions interbandes	18
2.2.3 Fonction diélectrique mesurée	18
2.2.4 Fonction diélectrique totale	22
3. Métal à l'échelle nanométrique.....	23
3.1 Confinement diélectrique	25
3.2 Effet Spill out	27
3.3 Rôle de l'interface	28
3.4 Fonction diélectrique d'un nano métal	28
3.4.1 Modèle de Drude phénoménologique	29
3.4.2 Modèle de Drude Lorentz	31
3.4.3 Modèle de Drude à points critiques	32
Chapitre 2 : Propriétés optiques d'une sphère métallique en matrice diélectrique	
1. Introduction	39
2. Théorie exact de Mie	40
2.1 Principe de la méthode	41
2.2 Expressions des sections optiques	44
3. Modèle dipolaire simple	47
3.1 Champ interne	47
3.2 Polarisabilité et susceptibilité diélectrique	48
3.3 Correction électrodynamique	50

3.4	Résolution de l'équation de Laplace	50
3.5	Section d'extinction	53
4.	RPS dans l'approximation quasi-statique.....	54
5.	Effets de la fonction diélectrique, de la taille, de l'environnement sur la réponse optique	56
5.1	Effet du paramètre de Surface	58
5.2	Effet du modèle décrivant la fonction diélectrique du métal	59
5.3	Rôle de la matrice extérieure.....	61
5.4	Effet de la taille.....	62
5.5	Effet de la forme de l'inclusion	64
6.	Conclusion	66

Chapitre 3 : Modélisation de la fonction diélectrique de matériaux composites

1.	Introduction	69
2.	Phénomène de Polarisation	71
3.	Approche quasi-statique	73
4.	Lois des mélanges	74
5.1	Approche du milieu effectif par la notion de champ interne	74
5.2	Permittivité effectives	77
5.3	Théories des milieux effectifs	81
5.4	Exemples de lois de mélanges	83
5.	Distribution aléatoire : Méthode de Monté Carlo	85
6.	Matériaux composites avec une phase conductrice discrète	85
7.	Théorie de la percolation	85
8.	Electromagnétisme numérique	87
9.	Un exemple de comparaison entre quelques modèles théoriques.....	87
10.	Conclusion	88

Chapitre 4 : Méthodes Numériques

1.	Introduction	91
2.	Méthode des différences finies	92

3. Méthode des éléments finis	95
3.1 Eléments de maillage	97
3.2 Elément de Lagrange linéaire	97
3.2.1 Elément de Lagrange quadratique	98
3.2.2 Elément de Lagrange tétraédrique	100
3.2 Interpolation polynômiale	101
3.3 Formulation intégrale	102
4. Application aux matériaux composites	102
5. Formulation du problème	105
5.1 Calcul de la permittivité effective complexe	107
6. Description géométrique des matériaux modèles	109
6.1 Matériaux à inclusions discoïdales	109
6.2 Matériaux à inclusions rectangulaires	110
6.3 Matériaux à inclusions sphériques	110
6.4 Matériaux à inclusions cylindriques	110
6.5 Matériaux à inclusion sphéroïdes	112
6.6 Matériaux à inclusion possédant un enrobage	112
7. Modélisation du composite	113
7.1 Description du programme	114
7.2 Exemples de résultats issus de la FEM et ceux obtenus par les théories des milieux effectifs	115
8. Résonance Plasmon dans le cadre de la FEM	118
8.1 Facteur d'atténuation et Fonction diélectrique effective	118
8.2 Section optiques.....	120
9. Conclusion	120

Chapitre 5 : Résultats de la simulation

1. Introduction	123
2. Méthodologie de calcul de la résonance optique	124
3. Inclusions discoïdales	125
3.1 Effet du Couplage	132
3.2 Effet du modèle décrivant le métal	138
3.3 Effet de la fraction	140

3.4 Effet de la matrice hôte	143
4. Inclusions carrées et rectangles	143
5. Inclusions sphériques	148
5.1 Fonction diélectrique effective	148
5.2 Sections optiques	153
6. Inclusions sphéroïdales	159
7. Inclusions Cylindriques	164
8. Inclusions avec enrobage	166
8.1 Sphère avec enrobage	166
8.2 Cylindre avec enrobage	169
9. Conclusion	171
Conclusion générale	172
Bibliographie	175
Annexe I	182

Introduction générale

Introduction générale

La diffusion de la lumière par des nanostructures métalliques possède un certain nombre d'effets intéressants, les photons peuvent être dispersés ou absorbés. La principale différence dans la diffusion de la lumière à l'échelle nanométrique par rapport à l'état massif est ce que l'on appelle le plasmon de surface localisé. Le plasmon de résonance de surface (RPS) est un mode excité dans une petite particule de dimension inférieure à la longueur d'onde de la lumière, dans lequel les nanométaux démontrent un confinement et une forte exaltation du champ électromagnétique local, ceci ne peut se réaliser pour le métal à l'état massif. Ce comportement typique résonnant se produit dans la partie visible du spectre de lumière pour les métaux nobles, essentiellement la bande infrarouge. Plusieurs études récentes, ont montré que la fréquence de la RPS est extrêmement sensible et dramatiquement dépendante de plusieurs facteurs tels que les dimensions, les formes, la fraction et l'environnement où sont placés ces nanométaux.

Ainsi, la principale caractéristique des métaux confinés à l'échelle nanométrique est la résonance collective des électrons quasi-libres qui est généralement dominée par l'absorption de l'énergie du faisceau lumineux incident. Si la taille de la particule est inférieure au libre parcours moyen des électrons qui est typiquement de quelques dizaines de nanomètres, alors l'absorption de l'énergie liée à la résonance est plus accrue à cause de la dispersion surfacique des électrons.

Un certain nombre d'aspects de ce comportement résonnant, est devenu ces temps derniers d'un intérêt considérable en raison des applications potentielles. La grande absorption optique, et pour les particules plus grandes, la dispersion ou diffusion significative, ainsi que la position de la RPS dans la région visible du spectre sont devenues sujets de grandes études théoriques et de recherches expérimentales.

Au cours de cette dernière décennie, les nanométaux nobles, sont largement trouvés dans les solutions colloïdales pour des applications biologiques et médicales. La forte absorption implique une élévation significative de la température de la particule et par conséquent ces nanométaux, essentiellement sous forme sphériques ou cylindriques excités à des longueurs d'ondes positionnées dans la bande infrarouge et visible, sont largement utilisées dans la thérapie du cancer [97-111], où ils sont considérés comme source de forte température.

En plus des applications médicales, les nanométaux structurés furent sujets d'un développement et d'une utilisation expansive dans une série d'applications. Ces milieux composites de type métal-diélectrique, sont devenus très compétitifs dans le développement de la prochaine

génération des applications optiques et optoélectroniques ultra-intégrées, puisqu'ils démontrent des propriétés optiques uniques.

Il existe deux grandes familles de systèmes de nanostructures métalliques, supportant les excitations plasmoniques, la première largement étudiée correspond aux cristaux à plasmon de surface polariton, connue aussi sous le nom de métamatériaux et la seconde correspond aux réseaux alignés de nanoparticules métalliques supportant les plasmons de surface localisés.

La première famille est constituée de films métalliques continus nano-structurés entre des diélectriques, supportant des discontinuités de formes variées : ouvertures circulaires, rectangulaires etc.... Ces métamatériaux sont conçus à partir des techniques de la micro fabrication à l'échelle nanométrique. La seconde catégorie est un réseau de nanoparticules métalliques individuelles alignées (sphères, cylindres, etc..). C'est une génération de nouveaux matériaux non pas encore largement étudiés par la communauté des scientifiques, mais qui démontrent un grand potentiel dans le développement des composantes photoniques à l'échelle sub-longueurs d'ondes. Un point commun entre ces deux catégories est la possibilité de modéliser leur réponse optique en changeant leurs propriétés géométriques.

On s'intéresse dans ce présent travail à la seconde catégorie, c'est à dire aux nanométaux structurés sous des formes sphériques, cylindriques, sphéroïdales ou autres, se trouvant une matrice hôte diélectrique, formant ainsi un nanocomposite. L'investigation des propriétés optiques de ce type de matériau pose un problème à cause de son inhomogénéité.

Cependant, l'étude des propriétés physiques et optiques des matériaux hétérogènes est un fort axe de recherche depuis plusieurs décennies. La constitution nanoscopique de ces matériaux relève généralement d'un assemblage aléatoire de constituants souvent très différents les uns des autres selon une topologie compliquée. Il est cependant possible de prédire les propriétés électromagnétiques moyennes d'un tel matériau en le remplaçant par un matériau homogène effectif équivalent et d'en étudier la réponse à l'échelle macroscopique. La théorie de l'homogénéisation répond à cette attente.

Le problème important dans la théorie des milieux composites, c'est-à-dire l'homogénéisation, est de déterminer les valeurs moyennes des champs. La solution de ce problème permet de calculer les grandeurs effectives du matériau composite et remplacer ce dernier par un milieu homogène possédant des propriétés équivalentes décrivant le comportement global du composite. Une des grandeurs moyennes décrivant le comportement intrinsèque de ces hétérostructures est la permittivité effective. A travers cette grandeur, nous pouvons caractériser le comportement extrinsèque des nanocomposites et que se résume dans la réponse optique. La permittivité effective décrit les relations entre les propriétés microscopiques et macroscopiques des composites, elle a été décrite par de nombreuses formules analytiques et théories, appelées « lois de mélanges ». Les premières ont été proposées il y

déjà plus de 150 ans; il s'agit des célèbres formules de Clausius Mossotti, de Maxwell Garnett et de Rayleigh. Cependant les travaux sur les lois de mélanges se poursuivent encore et ce dont témoigne l'abondance de la bibliographie consacrée à ce sujet. La raison de cette évolution est que les lois de mélanges ne peuvent prédire que les propriétés électriques de certains milieux composites particuliers, et seulement dans certains cas spécifiques. Les problèmes principaux qui se posent encore, concernent les grandes concentrations de la charge dans la matrice, les interactions multipolaires qui ne sont pas prises en considération, les rapports importants des valeurs de permittivités des phases constituantes, la forme des inclusions et la répartition des particules dans la matrice.

Dans les années 1980 et 1990, les sciences des matériaux ont connu une renaissance grâce aux développements des outils de simulation de la morphologie de ces systèmes complexes. La simulation numérique est ainsi devenue une troisième voie de recherche entre la théorie et l'expérience. A l'heure actuelle, les simulations numériques permettent de traiter la majeure partie des problèmes physiques ouverts et les modèles utilisés ne cessent d'évoluer. La possibilité de simuler des phénomènes toujours plus complexes entraîne toutefois une augmentation du nombre de grandeurs physiques nécessaires à la caractérisation des matériaux composites en utilisant des modèles numériques. Les résultats numériques peuvent ainsi contribuer à l'acceptation ou au rejet des théories analytiques et peuvent également indiquer les directions dans lesquelles de nouvelles approches doivent être développées. Parmi les méthodes numériques utilisées pour traiter les problèmes fondamentaux concernant les matériaux composites, on notera celles basées sur les différences finies (FD), les éléments finis (FEM), les équations intégrales de frontières, la méthode des moments, la dynamique moléculaire, ou encore la méthode de Monte-Carlo.

Depuis environ trois décennies et grâce aux progrès considérables réalisés dans la modélisation et les calculs électromagnétiques, les efforts et tentatives utilisant les méthodes numériques pour le calcul de la permittivité diélectrique effective des composites ont permis d'obtenir des valeurs plus proches des valeurs exactes que celles données par les lois de mélanges analytiques. L'exactitude de la méthode employée, le temps et la mémoire nécessaire pour les calculs sont autant de sujet de discussions relatés dans ces travaux.

La modélisation des matériaux composites permet leur analyse d'une manière universelle et une économie de temps et de coût, ce qui est d'une immense importance des points de vue scientifique et industriel. Mais ceci permet avant tout une étude plus complète de leurs propriétés.

Dans le présent travail, nous allons caractériser les modes de résonances optiques de nanostructures métalliques via leur fonction diélectrique effective.

Les dimensions des inclusions métalliques étant généralement inférieures aux longueurs de l'onde incidente et dans le cadre quasi-statique, nous proposons de traiter le problème numériquement à partir

de la méthode des éléments finis pour modéliser le nanocomposite. Cette modélisation est basée essentiellement sur le calcul de la fonction diélectrique effective complexe du composite. Le problème sera traité numériquement en résolvant l'équation de Laplace, dans le cadre quasi-statique et selon les hypothèses dipolaires. A partir de l'homogénéisation du composite, les spectres optiques seront déterminés.

Cependant, même avec l'arrivée de ces outils numériques, de nombreux problèmes ouverts existent sur les propriétés de polarisation d'hétérostructures déterministes. C'est dans ce contexte que cette étude s'est réalisée. En "écartant" délibérément la notion d'aléatoire pour ne conserver que des objets qui ne se recouvrent pas, ou régulièrement positionnés sur des réseaux, nous cherchons à essayer de dégager des premiers principes qui nous permettront de contribuer à une meilleure connaissance de la réponse optique de matériaux multiphasiques contenant des inclusions métalliques de forme arbitraire. Ce travail se divise en cinq parties principales :

La permittivité du métal massif joue un rôle essentiel dans le comportement optique, nous commençons en rappelant les principes essentiels des propriétés optiques du métal à l'état massif, dans le chapitre 1. Ensuite nous donnerons, les différents modèles analytiques pouvant décrire la fonction diélectrique du métal à l'échelle nanométrique.

Ensuite, nous présenterons dans le chapitre 2, le modèle de Mie qui est une théorie exacte, traitant les propriétés optiques d'une nanosphère métallique individuelle, placée dans une matrice diélectrique. On verra que lorsque la taille de la particule est inférieure à la longueur de l'onde incidente, la limite mathématique de cette théorie découle aux mêmes résultats que ceux obtenus dans le cadre du modèle quasi-statique et dipolaire, qui sera exposé dans le même chapitre.

Dans le chapitre 3, nous introduisons la théorie des mélanges et essentiellement la théorie des milieux effectifs qui permettra l'homogénéisation du matériau à partir de sa permittivité effective. On s'intéresse au modèle théorique le plus populaire, le modèle de Maxwell Garnett.

Dans le chapitre 4, nous développerons la méthodologie par la méthode des éléments finis de volume dans le cadre quasi-statique. Dans cette section, est présentée, la modélisation décrivant des matériaux artificiels composite constitués de nanostructures métalliques sous forme d'inclusions placées dans une matrice diélectrique. Ce modèle permettra la réduction du réseau en cellules unitaires.

Dans le chapitre 5, nous allons investiguer la RPS à partir de la fonction diélectrique complexe effective et les sections optiques, dans les systèmes en 2D pour un réseau de nanoparticules métalliques de formes discoïdales, ensuite dans les composites en 3D, où le réseau est constitué soit de sphères, de sphéroïdes, ou de cylindres. Une étude détaillée sur les effets géométriques et physiques sur les spectres optiques d'absorption et de diffusion est donnée dans ce chapitre.

Chapitre 1

Chapitre 1

Propriétés optiques des métaux nobles

1. Introduction

Les systèmes à nanostructures métalliques supportant les excitations de type plasmoniques, sont très variés, on les classe généralement en deux familles, les cristaux à surface plasmon polariton (SPC) [1,2] et les rangées alignées de nano objets métalliques [3-12].

Les premiers sont des surfaces métalliques continues, placées sur des diélectriques. Le métal présente des discontinuités périodiques (des ouvertures) dont les formes sont très variées tels que des trous circulaires, rectangulaires, etc...(FIG. 1.1). Le second type de nanostructures plasmoniques est un assemblage de nanoparticules métalliques de formes sphériques, cylindriques ou autres, placées dans une matrice hôte diélectrique (FIG. 1.2). Des progrès dans les techniques de la nano-fabrication ont ouvert les possibilités pour fabriquer des formes variées. Les nanosphères, ou bien les nanocylindres métalliques assemblés sous forme de rangées alignées, sont soit placés dans une matrice diélectrique ou bien se trouvent dans l'air libre, ils forment souvent un réseau quasi régulier.

Les résultats des propriétés optiques dans les cristaux plasmoniques sont la propagation d'ondes plasmon de surface polariton (SPP modes), alors que les modes propres de résonance, supportés par les arrangements de nanoparticules, sont d'origines le phénomène plasmon de surface localisé, appelé aussi résonance plasmon de surface (RPS).

La résonance plasmon localisée est caractérisée par deux paramètres: l'énergie de résonance $E_R = \hbar\Omega_R$ ($\hbar = 1.05e^{-34} SI$ est la constante de Planck) et la largeur homogène, notée Γ_a , qui est reliée au temps d'amortissement de l'oscillation, noté T_2 , par la relation :

$$\Gamma_a = 2\hbar/T_2$$

Ces deux paramètres sont très largement influencés par la nature, la taille et la forme des métaux à l'échelle nanométrique, mais également par le milieu diélectrique dans lequel ils sont insérés. Il faut cependant faire la différence entre cette largeur et celle de la bande du spectre optique. De nombreux travaux théoriques ont prédit les effets remarquables de la RPS de très petites nanoparticules métalliques. Cependant beaucoup de ces effets n'ont pas encore pu être caractérisés expérimentalement à l'échelle de la particule individuelle du fait de la sensibilité limitée des techniques expérimentales actuelles.

La fonction diélectrique aux fréquences optiques, caractérise fondamentalement la réponse du matériau idéal. Cette propriété dite intrinsèque n'est cependant pas suffisante pour caractériser la réponse optique d'un matériau réel, particulièrement d'un métal mis sous la forme d'une surface polie ou rugueuse, d'une couche mince ou de grains. Cette mise en forme le dotera de propriétés extrinsèques qui influenceront considérablement sur sa couleur et son aspect. Nous nous attacherons dans cette section, à décrire seulement les propriétés intrinsèques des métaux. Les propriétés extrinsèques seront abordées par la suite.

Ce chapitre introductif est construit sur deux sections. Dans la première, nous allons donner quelques notions sur les métaux massifs, principalement les métaux nobles tels que l'or, l'argent et le cuivre et ceci dans le cadre d'une approche classique: le modèle de Drude. Si une telle approche ne tient pas compte de certains phénomènes liés à des effets purement quantiques, elle présente néanmoins l'avantage de décrire de façon assez simple la réponse optique des métaux. La seconde section est consacrée à la description des propriétés spécifiques des métaux confinés, sous forme de sphères de taille nanométrique noyées dans un milieu diélectrique appelé matrice hôte. Quelques modèles analytiques décrivant la fonction diélectrique des nano-métaux dans une large bande de fréquences optiques sont aussi exposés.

La fonction diélectrique du métal massif joue un rôle essentiel dans le comportement optique des nano-métaux, Alors avant de discuter de la réponse optique d'une nano-inclusion métallique, nous allons tout d'abord donner les propriétés optiques des métaux massifs et plus particulièrement ceux des métaux nobles. Cette partie préliminaire consacrée aux métaux n'a pas pour but de faire une présentation exhaustive de leurs propriétés mais seulement d'introduire les éléments dont nous nous servirons par la suite pour traiter le cas des nano-inclusions métalliques placées dans une matrice hôte diélectrique.

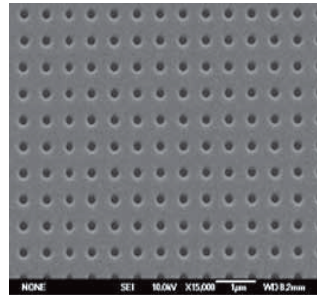


FIG. 1.1 Image SEM (scanning électron micrographe) d'une SPC périodique en 2D, avec des trous circulaires de 200nm de diamètre, sur une surface en or de 200nm d'épaisseur [14].

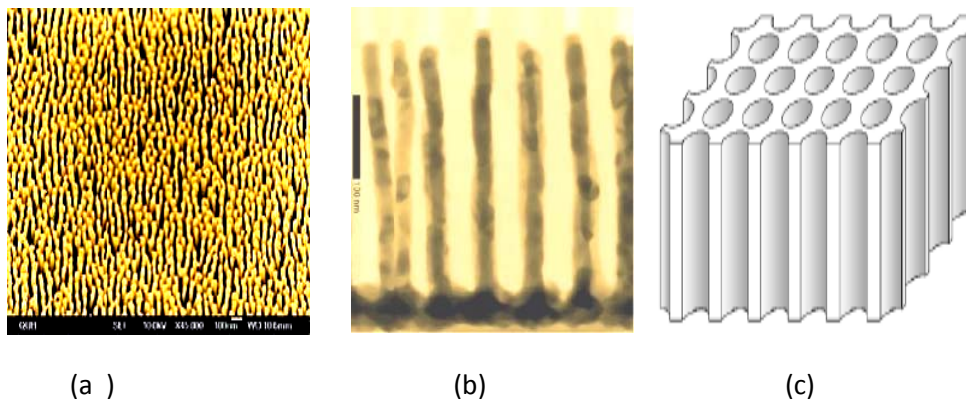


FIG. 1.2 : (a) Image SEM de nanocylindres dans l'air (b) Image TEM de la section droite de nanocylindres placés dans une matrice AAO, la barre d'échelle est de 100nm [14], (c) schéma de la matrice faite de l'oxyde d'aluminium anodique (AAO).

2. Présentation des métaux nobles massifs

2.1 Propriétés électroniques

Afin de décrire les propriétés optiques spécifiques des métaux nobles à l'état nanométrique, il est nécessaire de passer en revue certaines caractéristiques de ces métaux à l'état massif [15-17].

L'or et l'argent massifs sont des métaux constitués d'atomes possédant la même structure électronique, leurs orbitales d sont complètement remplies et Ils possèdent chacun un électron sur

une orbitale de type s. Ce sont ces électrons qui délocalisés dans le réseau cristallin rempliront les bandes de conduction dans le matériau massif. Le réseau cristallin est de type cubique à faces centrées (cfc). Ces deux métaux possèdent des structures de bandes similaires, comprenant un ensemble de cinq bandes de valence peu dispersées (dites bandes d car essentiellement formées à partir des niveaux électroniques provenant des orbitales d des atomes) et d'une bande s-p à moitié pleine, dite bande de conduction. Le niveau de Fermi caractérisé par l'énergie de Fermi E_f désigne le niveau de plus haute énergie occupé par les électrons de conduction à température nulle.

Pour décrire correctement les propriétés optiques des métaux, il faut comprendre la structure électronique des métaux, nous donnons sur la **figure 1.3** un schéma représentatif de la structure de bandes des métaux nobles.

Dans les métaux, des bandes électroniques associées aux électrons liés aux noyaux atomiques (bande de valence d) se trouvent chevaucher la bande de conduction, peuplée par les électrons délocalisés (bande s-p), qui en général n'est pas totalement remplie. Il y a donc des états libres dans la bande de conduction, au dessus du dernier niveau rempli par les électrons, le niveau de Fermi. Il ne sera donc pas nécessaire de fournir beaucoup d'énergie à un électron de la bande de valence pour le faire transiter dans la bande de conduction au-dessus du niveau de Fermi. C'est ce processus que l'on appelle transition interbandes.

Par contre, une énergie minimale sera nécessaire pour produire cette transition, c'est celle qui correspond à la plus petite distance énergétique entre le niveau occupant le plus haut dans la bande de valence et le niveau de Fermi. On l'appelle énergie de seuil des transitions interbandes, noté $E^{IB} = \hbar\omega_{ib}$. Ce sera donc aussi l'énergie du photon qui aura été nécessaire pour l'exciter.

Le cas des électrons délocalisés (quasi-libres) est différent, puisqu'ils sont tous proches des états libres de la bande de conduction. Il suffira donc d'un photon d'énergie très faible pour les faire changer d'énergie au sein même de leur bande de conduction par un processus qualifié de transition intrabande.

La structure électronique de l'or, l'argent et le cuivre massif ainsi que les valeurs respectives de la densité d'électrons de conduction n_c , de la masse effective de ces derniers m_{eff} (ou masse optique), l'énergie de Fermi E_f , la vitesse de Fermi v_f des électrons de conduction et le libre parcours moyen \tilde{l} , sont rappelés dans le tableau 1.1.

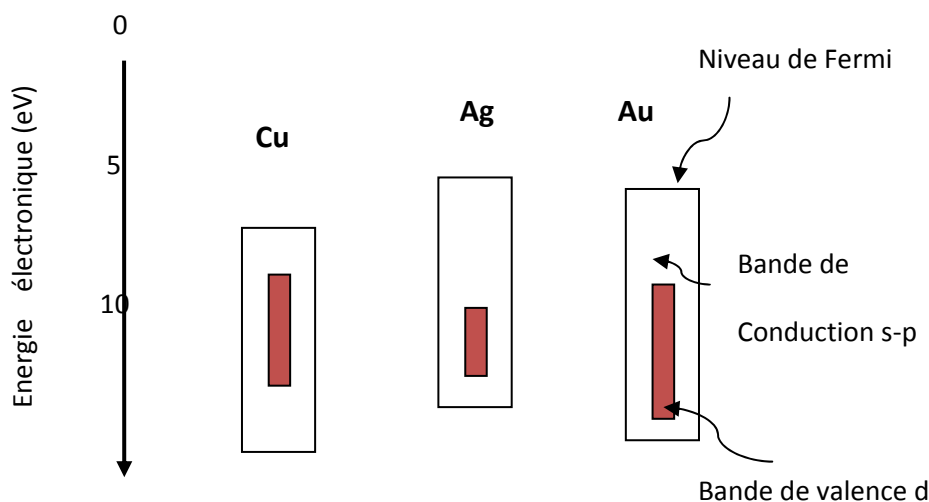


FIG. 1.3 : Représentation schématique, de la structure de bandes des métaux nobles (Cu, Ag, Or), montrant le chevauchement de la bande de valence d avec la bande conduction s-p.

Métal	Structure électronique	n_c ($\times 10^{28}m^{-3}$)	m_{eff}/m_e	$E_f(ev)$	$v_f(nm/fs)$	$\tilde{l} (nm)$
Ag	$[K_r]4d^{10}5s^1$	5.86	0.96	5.49	1.39	55
Au	$[X_e]4f^{14}5d^{10}6s^1$	5.90	0.99	5.53	1.40	42
Cu	$3d^{10}4s^1$	8.50	1.49	7.00	1.57	40

TAB. 1.1 : Propriétés électroniques des métaux nobles (d'après [21])

Etant donné que la bande de valence des métaux nobles est située juste en dessous de la bande de conduction, le seuil est suffisamment bas pour être atteint avec des photons lumineux dans le domaine spectral du visible et du proche UV (la bande UV se situe entre 100nm-400nm, la bande du visible se situe entre 380nm-770nm et la bande infrarouge se situe entre 770nm-10000nm [96]). Comme déjà cité, en marge de ces transitions interbandes, d'autres transitions entre deux niveaux de la bande s-p seront qualifiées de transitions intrabande (électrons libres de conduction).

On note que les métaux nobles se distinguent des métaux alcalins par la présence d'une première bande de valence (bande d'énergie des électrons d) peu éloignée des bandes de conduction s et p.

2.2 Propriétés optiques des métaux nobles

2.2.1 Constantes optiques

L'ensemble des effets intrinsèques correspondant aux processus d'interaction lumière matière est contenu dans la fonction diélectrique noté $\varepsilon(\omega)$. Dans le cas d'un matériau isotrope, la réponse optique est décrite par la grandeur suivante:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.1)$$

$\varepsilon(\omega)$ est généralement une grandeur complexe scalaire dépendant de la pulsation du champ. Si le milieu présente une anisotropie, cette grandeur est sous forme d'un tenseur.

Il est souvent commode de décrire la réponse optique de manière équivalente à partir de l'indice complexe de réfraction noté $\tilde{n} = n + i\kappa$, tel que n désigne l'indice de réfraction décrivant la vitesse de phase de l'onde et κ désigne l'indice d'extinction décrivant l'absorption de l'onde au cours de sa propagation dans le matériau. Le champ électrique associé à l'onde plane qui se propage avec une fréquence ω , dans le matériau, selon une direction (ox) , est solution de l'équation d'onde suivante:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon \vec{E} = 0 \quad (1.2)$$

c désigne la vitesse de la lumière dans le vide. La solution de l'équation (1.2) est sous la forme:

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 \exp \left[i \left(\frac{\tilde{n}\omega}{c} x - \omega t \right) \right] \quad (1.3)$$

Nous pouvons réécrire le champ selon une expression analogue:

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 \exp \left(-\frac{\omega\kappa}{c} x \right) \exp \left[i \left(\frac{n\omega}{c} x - \omega t \right) \right] \quad (1.4)$$

Il est plus commode de convertir la fonction diélectrique relative $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ en l'indice complexe $\tilde{n} = n + i\kappa$. Ces deux indices sont reliés aux parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique relative à travers:

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}} \quad (1.5)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \quad (1.6)$$

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont déduites à partir des relations:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (1.7)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (1.8)$$

On rappelle que certaines quantités physiques explicites peuvent être exprimées en fonction de \tilde{n} ou en fonction de ε . Parmi ces quantités, on cite le coefficient de réflectivité, qui est défini pour une incidence normale dans le vide comme :

$$\mathcal{R} = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (1.9)$$

Soit le module du champ électrique dans le matériau :

$$|\vec{E}(x, t)|^2 = |\vec{E}_0|^2 \exp\left(-\frac{2\omega\kappa}{c}x\right) \quad (1.10)$$

Sachant que l'intensité du champ incident est définie comme $I_0 = |\vec{E}_0|^2$ et l'intensité du champ dans le matériau est $I = |\vec{E}|^2$, alors on retrouve la loi de Beer-Lambert [22]:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (1.11)$$

Le coefficient d'atténuation, lié à la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe est posé:

$$\alpha = 2\frac{\omega}{c}\kappa(\omega) \quad (1.12)$$

En optique, la transmittance d'un matériau, notée $\mathcal{T} = I/I_0$, est la fraction de l'intensité lumineuse le traversant. La transmittance est liée à l'absorbance A par la relation $\mathcal{T} = 10^{-A}$. L'absorbance est la grandeur $A = -\log_{10}(\mathcal{T})$.

2.2.2 Fonction diélectrique

On observe dans les métaux, deux types de contribution dans la fonction diélectrique, la contribution des transitions interbandes notée $\varepsilon^{IB}(\omega)$ et celle des transitions intrabande notée $\varepsilon^D(\omega)$. La fonction diélectrique s'écrit ainsi comme la somme de deux termes,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^D(\omega) + \varepsilon^{IB}(\omega) \quad (1.13)$$

Le premier terme correspond à la composante intrabande de la constante diélectrique. Il est relié aux transitions optiques d'un électron libre de la bande de conduction vers un niveau d'énergie plus

élevé de cette même bande. Ce terme sera décrit ultérieurement par le modèle de Drude, d'où l'indice « D ».

Le second terme correspond à la composante interbandes de la constante diélectrique. Il est relié aux transitions optiques entre les bandes de valence (essentiellement la bande d et les bandes de conduction s-p). En raison du principe d'exclusion de Pauli, un électron d'une bande de valence ne peut être promu que vers la bande de conduction. Il existe, par conséquent un seuil d'énergie E^{IB} pour les transitions interbandes qui est situé dans la bande visible pour l'or et le proche UV pour l'argent. Cette composante est souvent négligée dans le domaine infrarouge (ceci est valable seulement pour les métaux alcalins) où la réponse optique est dominée par l'absorption intrabande. Ce type de transitions dominant la réponse optique au-delà du seuil E^{IB} .

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter le modèle de Drude qui va permettre de décrire la composante intrabande $\varepsilon^D(\omega)$ due aux électrons quasi-libres.

2.2.2.a Contribution des transitions intrabande : Modèle de Drude Classique

Ce modèle a été introduit par Paul Drude en 1908 [18] s'inspirant des concepts de la théorie cinétique des gaz. Il est connu pour donner des résultats satisfaisants, bien qu'il repose sur une approche classique des électrons libres dans un plasma. Il donne généralement une bonne description de la dynamique intrabande des électrons de conduction (donc Il fournit une assez bonne description de la réponse optique des métaux alcalins).

Dans le cadre du modèle de Drude, les électrons de conduction du métal massif sont considérés comme un ensemble de particules indépendantes, se déplaçant librement. Ces charges subissent des collisions aléatoires avec d'autres particules (ions du réseau, autres électrons, phonons, défauts, etc.....) avec une probabilité par unité de temps appelée taux de collision γ :

$$\gamma = \tau^{-1}$$

Le temps correspondant τ est relié au libre parcours moyen des électrons, noté $\tilde{\ell} = v_f \tau$ (v_f représente la vitesse de Fermi). L'effet moyen de ces collisions (dont le modèle ne prétend pas décrire la nature ni le mécanisme) c'est-à-dire toutes les interactions électron-électron et électron-phonon, est modélisé d'une façon phénoménologique par une force de frottement.

Les électrons de conduction sont essentiellement libres mais avec une masse effective m_{eff} qui traduit quantitativement l'influence de l'environnement sur la capacité des électrons libres à être mis en mouvement autrement leur inertie.

Soumises à un champ électrique oscillant de type $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$, ces charges vont se déplacer sous l'action d'une force électrique motrice. L'oscillation du champ provoque l'oscillation des électrons autour d'une position moyenne. Soit \vec{r} leur déplacement par rapport à cette position, l'équation du mouvement pour chaque électron libre de charge e est obtenue à partir du principe fondamental de la dynamique:

$$m_{eff} \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2} + m_{eff} \gamma \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} = -e\vec{E}(t) \quad (1.14)$$

Cette équation est valable pour un électron, en fait nous avons besoin de la vitesse moyenne sur l'ensemble des électrons, or les collisions électron-électron conservent généralement le vecteur d'onde, par conséquent la vitesse moyenne est constante. Par conséquent, ce type de collisions ne va donc pas intervenir dans le modèle de Drude.

La solution de l'équation différentielle (Eq. (1.14)) est facilement calculée et de forme:

$$\vec{r} = \frac{(e/m_{eff})\vec{E}}{\omega^2 + i\omega\gamma} \quad (1.15)$$

Le déplacement de la charge induit un moment dipolaire $\vec{p} = -e\vec{r}$. Par conséquent, le déplacement du gaz d'électrons de concentration n_c correspond à une polarisation macroscopique :

$$\vec{P}(\omega) = n_c \vec{p} = -n_c e \vec{r} = -\frac{n_c e^2}{m_{eff}(\omega^2 + i\omega\gamma)} \vec{E} \quad (1.16)$$

Dans la mesure où l'intensité du champ n'est pas très forte, la polarisation et le champ sont reliés par la susceptibilité électrique χ_e :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi_e(\omega) \vec{E} \quad (1.17)$$

ε_0 est la permittivité du vide, elle a pour valeur égale à $8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m. On rappelle que la susceptibilité d'un matériau se trouvant le vide, est définie par:

$$\chi_e(\omega) = (\varepsilon^D(\omega) - 1) \quad (1.18)$$

La polarisation (Eq. (1.17)) du matériau est ainsi réécrite selon :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 (\varepsilon^D(\omega) - 1) \vec{E} \quad (1.19)$$

Par identification entre les équations (1.16) et (1.19) et en posant $\omega_p^2 = n_c e^2 / \varepsilon_0 m_{eff}$, la fonction diélectrique relative, qui correspond à la contribution des électrons de conduction est trouvée être :

$$\varepsilon^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.20)$$

Il apparaît dans le modèle de Drude, une pulsation appelée fréquence plasma du métal massif ou plasmon de volume, dont l'expression est:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_c e^2}{\varepsilon_0 m_{eff}}} \quad (1.21)$$

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique relative (intra bande) s'écrivent respectivement comme suit :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.22)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.23)$$

En général, pour les métaux nobles (TAB. 1.2), $\omega \gg \gamma$ dans le domaine proche ultra-violet jusqu'au proche infrarouge, alors :

$$\varepsilon_1(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.24)$$

$$\varepsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3} \quad (1.25)$$

Dans la bande infrarouge, l'énergie du photon est très inférieure au seuil des transitions interbandes dans les métaux nobles et la contribution interbandes de la constante diélectrique est négligeable. La mesure de la partie réelle ε_1 permet de déduire ω_p et par la suite la valeur de la masse optique des électrons. On retrouve, dans le cadre de cette approximation, que l'absorption est proportionnelle à l'amortissement du mouvement électronique γ .

On observe des excitations collectives du gaz d'électrons libres. Lorsque la permittivité du métal est nulle, il peut y avoir un mode propre du système d'électrons correspondant aux oscillations de plasma. Sur ces expressions (Eqs. (1.24), (1.25)), on voit que l'excitation du plasmon de volume, se produit lorsque $\omega = \omega_p$, et elle correspond à l'annulation de la partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1 = 0$ et à la baisse de la valeur de sa partie imaginaire c'est-à-dire que $\varepsilon_2 \ll 1$. La fréquence du plasmon d'électrons libres se manifeste dans deux sens dans les métaux massifs, pour les fréquences supérieures à ω_p , $\varepsilon_1 > 0$ $\varepsilon_2 \ll 1$, le métal devient transparent, alors que dans le cas où les fréquences sont inférieures à ω_p , la réflectivité est presque égale à 100%. Les pertes

expérimentales sont proportionnelles à la grandeur $-1/\Im m(\varepsilon)$, par conséquent un pic est observé à la fréquence plasmon de volume.

Il faut remarquer que la valeur du plasmon de volume ω_p peut être tirée à partir de la mesure expérimentale de $\varepsilon_1(\omega)$. Par conséquent la masse effective des électrons libres peut en être déduite. Par ailleurs, le taux de collision γ supposé indépendant de ω , se déduit de l'ajustement de $\varepsilon_2(\omega)$ par le modèle de Drude pour $E < E^{IB}$.

2.2.2.b Contribution des transitions interbandes

Le modèle de Drude (Eq. (1.20)) est approprié pour décrire la fonction diélectrique (parties réelle et imaginaire) d'un métal alcalin aux fréquences optiques. Cependant la réponse optique des métaux nobles massifs ne peut être complètement décrite par le modèle de Drude à cause des transitions interbandes qui provoquent l'accroissement de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. Seul un modèle quantique pourrait décrire correctement cette contribution interbandes des métaux nobles [19].

Dans le paragraphe suivant, nous allons présenter les valeurs mesurées de la fonction diélectrique, comparées au modèle de Drude afin de le quantifier.

2.2.3 Fonction diélectrique mesurée

Paradoxalement, ce sont des couches très minces de métal, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, élaborées en général par des techniques d'évaporation sous vide sur des substrats de verre ou de silice parfaitement polis, qui présentent les propriétés de surface les plus proches de celles du métal massif (i.e. dans sa masse). C'est donc en faisant interagir la lumière avec de telles couches que l'on peut remonter aux propriétés optiques du métal que l'on a appelés propriétés intrinsèques.

Il existe dans la littérature, plusieurs travaux donnant les mesures expérimentales [20] de la fonction diélectrique des métaux massifs. Cependant les bandes d'énergie pour lesquelles ces mesures ont été réalisées ne sont pas suffisamment larges. Nous avons donc opté pour les mesures réalisées par Johnson et Christy [21], sur les trois métaux: or (Au), argent (Ag) et cuivre (Cu) et publiées en 1972. Notre choix est basé sur le fait que les mesures effectuées par Johnson et Christy (J&C) sont réalisées dans une large bande de fréquences.

D'autres mesures de la constante diélectrique de l'or et l'argent ont été publiées et méritent également d'être considérées [22]. Cependant nous retiendrons dans ce travail les mesures de Johnson et Christy qui comptent parmi les plus utilisées.

Les valeurs de la fonction diélectrique (J&C) sont extraites des mesures de la réflectivité et de la transmission de la lumière sur des films métalliques de 25 à 50nm d'épaisseur, à température ambiante. A partir de ces mesures, un tableau de valeurs des indices de réfraction et d'extinction est dressé dans une bande de fréquence comprise entre 0.64eV jusqu'à 6.60eV, ce qui est équivalent aux longueurs d'onde dans la bande optique entre 180nm à 1900nm.

A partir des expressions données dans les équations (1.7) et (1.8), nous avons calculé les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique ϵ des trois métaux Au, Ag et Cu. Ensuite, nous avons reporté respectivement sur les **figures 1.4, 1.5 et 1.6**, les valeurs mesurées de ϵ en fonction de l'énergie photonique de l'onde $E = \hbar\omega$ qui est donnée en électron Volt (eV). Quelques autres mesures de Shultz et Weaver [20] sont aussi reportées sur ces courbes. Nous avons aussi tracé le modèle de Drude (Eq. (1.20)) pour chaque métal considéré afin de voir si le modèle représente correctement les fonctions diélectriques de ces métaux nobles.

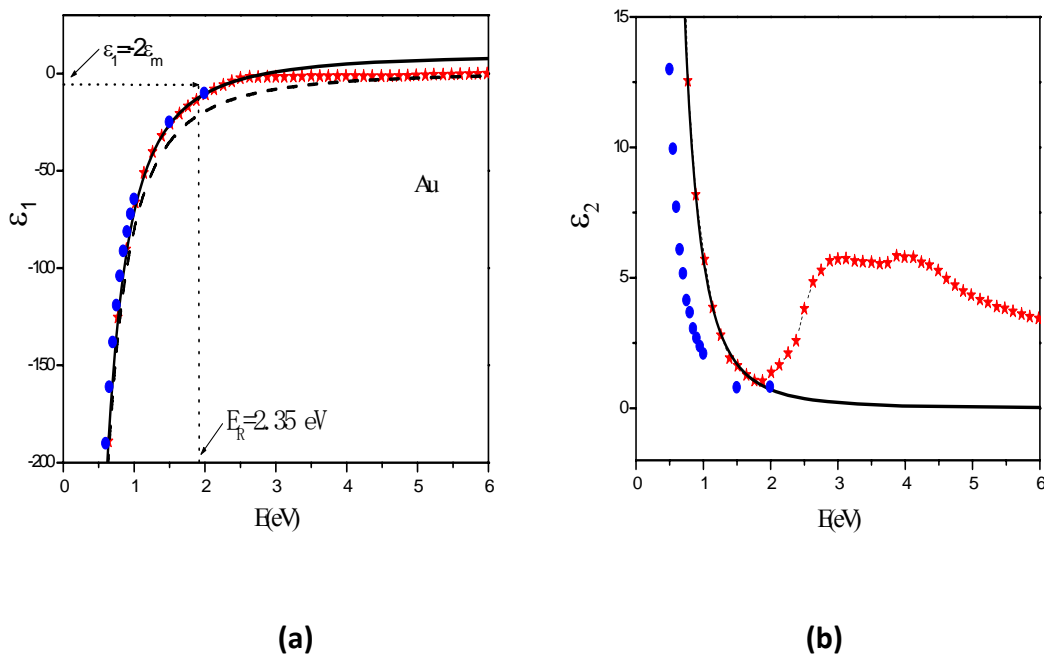


FIG. 1.4 : Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique de l'Or massif. Les résultats expérimentaux de Johnson et Christy sont donnés en (*), les mesures de Weaver (•). Ces mesures sont comparées au modèle de Drude (trait pointillé noir) et au modèle de Drude modifié (trait plein noir). La position E_R de la résonance plasmon selon l'approximation quasi-statique est indiquée pour $\epsilon_m = 2.25$.

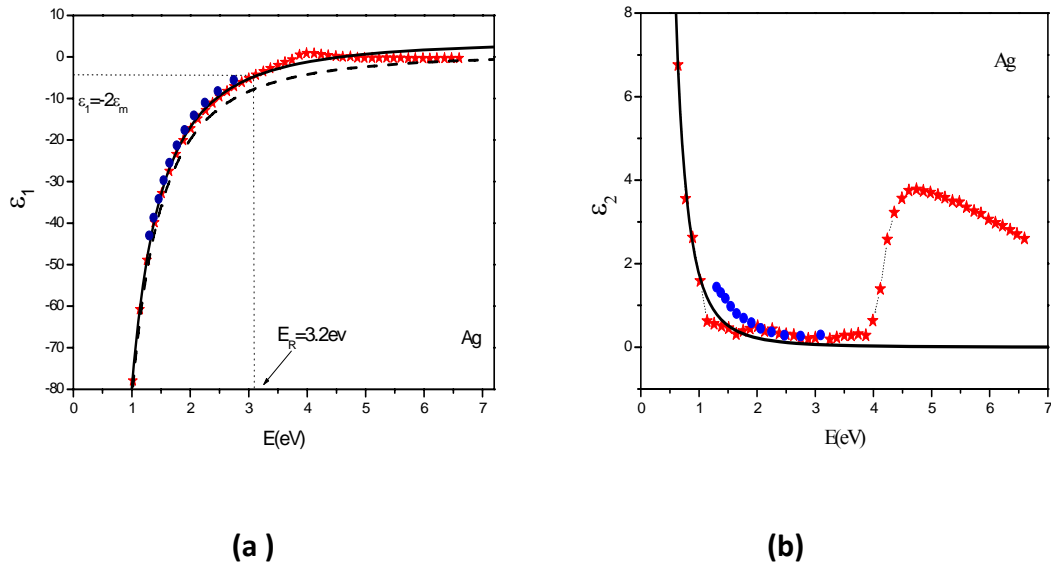


FIG. 1.5 : La fonction diélectrique de l'argent massif. Les résultats expérimentaux de Johnson et Christy sont données en (*), les mesures de Shultz (•). Ces mesures sont comparées au modèle de Drude (trait pointillé noir) et au modèle de Drude modifié (trait plein noir). La position E_R de la résonance plasmon selon l'approximation quasi-statique est indiquée pour $\epsilon_m = 2.25$.

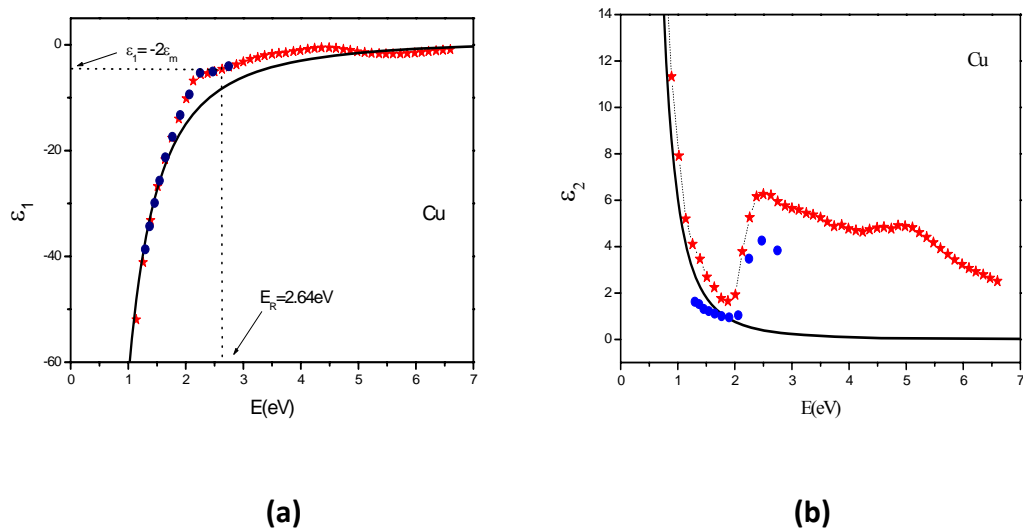


FIG. 1.6 : Partie réelle (a) et partie imaginaire (b) de la fonction diélectrique du métal massif cuivre. Les mesures de Johnson et Christy (*) et de Shultz (•) sont comparées au modèle de Drude (trait plein noir). La position E_R de la résonance plasmon selon l'approximation quasi-statique est indiquée pour $\epsilon_m = 2.25$.

D'un point de vue expérimental, la contribution interbandes s'obtient par soustraction aux valeurs mesurées de la fonction diélectrique, de la partie intrabande estimée par le modèle de Drude. Les résultats obtenus pour la contribution interbandes sur les parties réelle et imaginaire de ϵ sont tracés sur les **figures 1.7**.

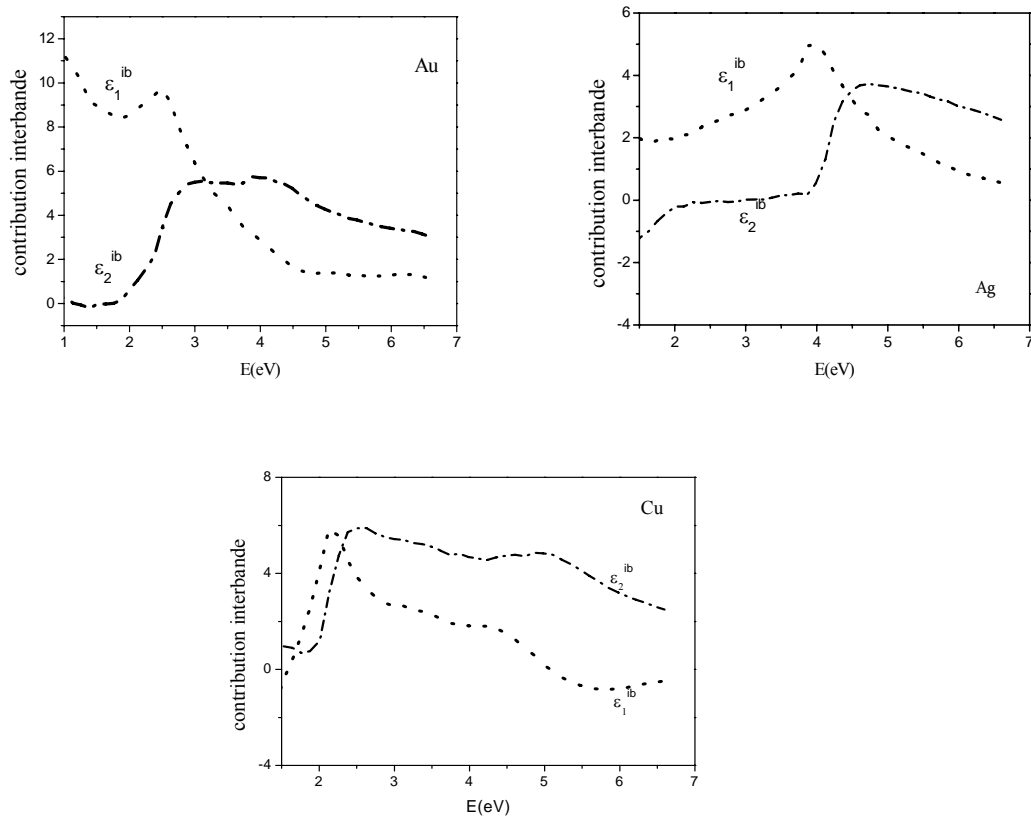


FIG. 1.7 : Contribution interbandes dans la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique des métaux massifs, donnée pour l'or (en haut à gauche), pour l'argent (en haut à droite) et le cuivre (en bas).

Pour les hautes fréquences appartenant au domaine du visible et au-delà, la méthode de soustraction donne des résultats acceptables car la partie intrabande reste faible. En revanche, dans l'infrarouge, cette méthode est discutable et l'extrapolation de ϵ_1 ne peut se faire de cette manière, en particulier dans le cas statique ($\omega = 0$). Il est alors préférable de mesurer l'absorption pour tout le spectre et d'en déduire ϵ_2^{ib} et de calculer ϵ_1^{ib} grâce aux relations de Kramers-Kröning [22].

La contribution interbandes (FIG. 1.7) pour l'or et l'argent, à la partie réelle de ϵ est significative pour les énergies $E < E^{IB}$ et elle est décroît pour les énergies $E > E^{IB}$. Donc la contribution interbandes dans ϵ_1 est faible et chute rapidement au-delà de E^{IB} . Par contre la

contribution des électrons liés à la partie imaginaire de ε (c'est à dire ε_2) est faible pour $E < E^{IB}$ et significative pour $E > E^{IB}$. Dans le cas du cuivre la contribution interbandes, dans la partie réelle et imaginaire est négligeable (presque nulle) en dessous du seuil interbandes.

2.2.4 Fonction diélectrique totale

Nous écrivons donc que la fonction diélectrique totale du métal massif $\varepsilon(\omega)$ comme:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^D(\omega) + \varepsilon^{IB}(\omega) \quad (1.26)$$

On suppose que la constante diélectrique interbandes $\varepsilon^{IB}(\omega)$ est la somme d'un terme statique et d'un terme dépendant de la fréquence ω :

$$\varepsilon^{IB}(\omega) = \varepsilon^{IB}(0) + \delta\varepsilon^{IB}(\omega) \quad (1.27)$$

Le terme statique traduit la contribution des électrons liés (essentiellement les électrons de cœur de la bande d), à la constante diélectrique. Elle est nulle dans le cas du modèle de Drude où seuls les électrons de conduction sont considérés. Alors la fonction diélectrique totale devient:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} + \varepsilon^{IB}(0) + \delta\varepsilon^{IB}(\omega) \quad (1.28)$$

En posant : $\varepsilon_{DC} = \varepsilon^{IB}(0) + 1$ comme étant la valeur de la constante diélectrique en régime statique, On trouve l'expression du modèle de Drude *modifié*:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{DC} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} + \delta\varepsilon^{IB}(\omega) \quad (1.29)$$

Finalement on arrive à un modèle qui tient compte de :

- la contribution des électrons libres (délocalisés) de conduction de la bande s-p.
- la contribution statique des électrons liés de la bande d.

On verra plus tard que l'effet des électrons liés (c'est-à-dire la contribution interbandes) est d'atténuer la fréquence d'oscillation plasma dans le métal d'un facteur $\approx \sqrt{\varepsilon_{DC}}$ par rapport à celle associée au modèle de Drude classique.

Dans le domaine optique, les fréquences sont telles que $\omega \gg \gamma$, ce qui nous autorise à exprimer les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique (Eq. (1.29)) selon :

$$\varepsilon_1(\omega) \approx \varepsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \delta\varepsilon_1^{IB}(\omega) \quad (1.30)$$

$$\varepsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma + \delta\varepsilon_2^{IB}(\omega) \quad (1.31)$$

A partir des relations (1.30) et (1.31), nous avons reporté sur les mêmes **figures 1.4, 1.5 et 1.6**, le tracé de la fonction diélectrique totale complexe des trois métaux, en prenant en compte maintenant la contribution statique des électrons d dans l'expression de ϵ_1 , c'est-à-dire selon le modèle de *Drude modifié*. Les valeurs des paramètres ω_p et de ϵ_{DC} et γ utilisées dans ces relations sont reportées sur le tableau 1.2.

Métal	$\hbar\omega_p^2 (eV)$	$\hbar\gamma (meV)$	$\tau (fs)$	ϵ_{DC}	$\hbar\omega_{ib} (eV)$
Argent Ag	9.1	20	31	3.7	3.9
Or Au	9.03	70	9.3	9.8	2.3
Cuivre Cu	8.66	95	6.9	1.0	2.1

TAB. 1.2 : Paramètres de Drude modifié dans le domaine optique pour l'argent, l'or et le cuivre, selon [21, 23]

Pour les métaux cités, et selon les courbes **1.4, 1.5 et 1.6**, ϵ_1 est maintenant bien ajustée par le modèle de Drude modifié, en particulier dans le domaine proche infrarouge surtout pour l'or et l'argent. Ce même modèle est en bon accord avec les mesures de ϵ_2 jusqu'à une valeur seuil E^{IB} au-delà de laquelle ϵ_2 est dominée par les transitions optiques interbandes.

Ainsi donc, *le modèle de Drude modifié* est mieux approprié pour décrire la fonction diélectrique des métaux massifs nobles (Au, Ag, Cu) aux fréquences optiques inférieures au seuil E^{IB} .

3. Métal à l'échelle nanométrique

Le métal à l'échelle nanométrique peut prendre plusieurs formes, entre autres les nanoparticules métalliques sphériques. Ce sont des monocristaux, aux dimensions intermédiaires entre les échelles atomiques (ou moléculaires) et macroscopiques. Elles sont constituées de quelques dizaines à plusieurs milliers d'atomes. Leurs très faibles dimensions caractéristiques, de l'ordre du nanomètre (donc nettement inférieures aux longueurs d'onde optiques) sont à l'origine de propriétés électroniques et optiques remarquables non observables dans les matériaux massifs.

Ces propriétés sont nettement influencées par la taille, la forme de la nanoparticule ainsi que la nature du milieu hôte.

Un schéma simple permet d'obtenir une formule facile [24], donnant le nombre d'atomes N contenu dans une nano sphère en fonction de son rayon R :

$$R = N^{1/3}r_S \quad (1.32)$$

r_S est le rayon de Wigner-Seitz (exprimé en unité atomique (ua), $1\text{ua}=0.05292\text{nm}$), défini comme le rayon d'une sphère dont le volume est égal au volume occupé par un atome dans le métal massif. Le diamètre calculé à partir de la relation (1.32) est donné en fonction du nombre d'atomes dans la sphère, pour l'or et l'argent dans le tableau 1.3.

$2R(\text{nm})$		
N	<i>Cuivre</i>	<i>Or</i>
10^2	1.3	1.5
10^3	2.8	3.2
10^4	6.1	6.8
10^5	13.1	14.7
10^6	28.2	31.8
10^7	60.9	68.5
10^8	131.1	147.5

TAB. 1.3 : Diamètre $2R$ de l'or et le cuivre en fonction du nombre d'atomes N (Cu : 2.669ua , Au : 3.002ua) [24].

Le confinement c'est-à-dire la limitation de l'étendue spatiale des métaux nobles leur confère de nouvelles propriétés optiques: les résonances plasmon localisées ou plasmon de surface (RPS) qui sont des oscillations collectives des électrons de conduction avec l'excitation lumineuse.

Un des aspects les plus intéressants est que leurs propriétés optiques dépendent fortement de leur taille. Eclairé en lumière blanche, l'or massif brille d'une teinte jaune (en réflexion) tandis qu'une lame de verre couverte d'un film mince d'or apparaît bleue (en transmission). En outre la couleur

d'une solution colloïdale d'or varie continûment du bleu à l'orange, lorsque la taille des nanoparticules est réduite jusqu'à 3nm (**FIG. 1.8**).

Comme cité, précédemment, les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont dominées par l'oscillation collective des électrons de conduction induite par interaction avec un rayonnement électromagnétique. Le champ incident induit la formation d'un dipôle dans la nano inclusion. Une force de rappel s'oppose alors aux déplacements des électrons par rapport au centre de la particule (confinement spatial). Comme un oscillateur harmonique, l'oscillation des charges dans l'inclusion est résonante pour une certaine fréquence d'excitation que l'on appelle Plasmon résonance. Seuls les métaux possédant des électrons libres essentiellement l'or, l'argent, le cuivre et les métaux alcalins ont leur plasmon résonance dans le spectre du visible et présentent pour cette raison de telles couleurs intenses.

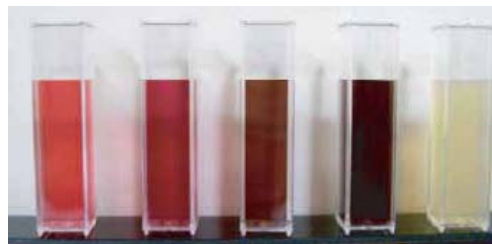


FIG. 1.8: Solutions colloïdales avec différentes fractions de nanoparticules en Au et Ag.

3.1 Confinement diélectrique

L'excitation collective des électrons de conduction prend trois formes selon que le métal soit infini, ou semi infini ou une petite nanoparticule. On distingue quatre familles de plasmons, en fonction de la dimension du confinement spatial des électrons de conduction dans le métal:

- les plasmons de volume dans un matériau massif (pas de confinement spatial),
- les plasmons de surface à l'interface entre un métal et un matériau non conducteur (confinement 2D),
- les plasmons guidés le long d'un film métallique de section nanométrique (confinement 1D)
- les plasmons de surface localisés dans une particule métallique de taille nanométrique (confinement 0D).

Ces plasmons jouent un rôle majeur dans les propriétés optiques des métaux. Une onde électromagnétique de fréquence inférieure à la fréquence plasma est réfléchiée, car le champ incident est écrané par les électrons du métal. Une onde de fréquence supérieure à la fréquence Plasma est transmise car les électrons ne répondent pas suffisamment rapidement pour pouvoir écraner l'onde.

La RPS est une oscillation transverse et collective des électrons de conduction et elle est résonante avec le champ électromagnétique incident. L'excitation d'une RPS est donc possible directement par des photons.

Les effets de confinement diélectrique dans le cas d'une nanosphère peuvent s'interpréter de manière simple dans le cadre du modèle des électrons libres. Considérons une sphère métallique encapsulée dans une matrice diélectrique transparente (électrons liés). On peut considérer que la nanosphère comme étant la somme d'une carcasse ionique fixe et d'un nuage électronique libre (**FIG. 1.9**), totalement superposés en l'absence d'excitation extérieure.

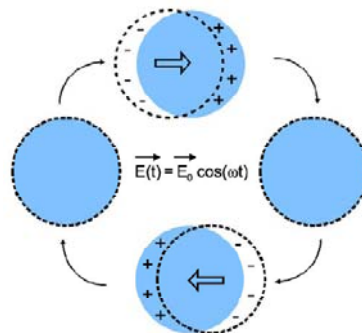


FIG. 1.9 : Représentation schématique de la résonance plasmon localisée dans l'approximation quasi-statique. La région colorée correspond au réseau ionique chargé positivement, le nuage électronique est représenté par des cercles en pointillés.

D'un point de vue classique, si on soumet la nanosphère métallique à l'action d'un champ électrique extérieur, il va exercer une force sur les électrons de masse m_e et les ions de masse M_i constituant la sphère. Etant donné que $m_e \ll M_i$, le réseau ionique peut être considéré comme fixe. Par conséquent si la carcasse ionique est supposée fixe dans la matrice, le débordement du nuage électronique dans le diélectrique neutre conduit à une densité de charge négative, alors que le côté opposé en l'absence du nuage électronique, induit une densité de charge positive.

L'interaction entre le réseau ionique chargé positivement et cette densité de charge surfacique se traduit par une force de rappel. Le centre de masse électronique oscille à la fréquence du champ

appliqué autour de sa position d'équilibre. En oscillant, la densité surfacique de charge rayonne un champ dipolaire électrique qui est maximal à la fréquence Ω_R , qui correspond à une énergie photonique $E_R = \hbar\Omega_R$. Au voisinage de cette énergie E_R , le confinement diélectrique conduit à une exaltation dans les spectres d'absorption et de diffusion d'une nanoparticule métallique: c'est le phénomène de résonance plasmon.

On rappelle que dans le cas d'un métal massif, il existe deux types de contribution électroniques lors des interactions avec les photons lumineux, d'une part la contribution interbandes qui concerne les électrons de la bande de valence, d'autre part la contribution intrabande qui concerne les électrons de la bande de conduction.

Le modèle de Drude nous a permis de mettre en évidence un mode d'excitation collective des électrons de conduction sous la forme du plasmon de Volume (PV) de fréquence :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e^2}{\epsilon_0 m_{eff}}}$$

Dans le cas d'un métal infini (massif), ce mode peut être excité par perte d'énergie, ce qui donne naissance à une onde longitudinale de compression/ dilatation de la densité électronique afin de relaxer l'énergie acquise. Cependant quand le matériau n'est plus infini, le traitement du cas d'une nanosphère à l'interface avec le vide et excitée par une onde lumineuse, associe donc un nouveau type d'oscillations. Nous verrons que selon l'approximation quasi-statique et si le métal est décrit par le modèle de Drude classique, alors la résonance se produit pour la condition suivante :

$$\omega_{PS} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\epsilon_m}}$$

3.2 Effet Spill out

Les effets intrinsèques deviennent plus importants, lorsque la taille de la nanoparticule diminue. Selon la table 1.1, on constate que la taille métal noble à l'échelle nanométrique peut être petite ou comparable au libre parcours moyen d'un électron dans le métal massif. Par conséquent, lorsque le nuage électronique interagit avec l'onde lumineuse, le nuage électronique peut déborder des limites géométriques de la particule. Ce phénomène est appelé *spill out* [25, 26]. Pour de très petits agrégats, cet effet est non négligeable.

L'effet Spill-out est d'origine quantique et produit un décalage de la RPS vers le rouge. Il a été bien décrit par le modèle du *Jellium*. Quand la hauteur du puit de potentiel est finie, les fonctions d'onde électronique s'étendent au-delà des dimensions classiques de la nanoparticule et

décroissent exponentiellement. Donc quand la taille diminue, il y'a un épanchement du nuage électronique en dehors du Jellium. Du fait de ce débordement électronique, la densité électronique de la nanoparticule est diminuée. Ceci a pour conséquence d'abaisser la fréquence plasma qui s'écrit désormais :

$$\bar{\omega}_p^2 = \frac{(n_c - N_{out})e^2}{m_{eff}\epsilon_0} \quad (1.33)$$

Où N_{out} décrit le nombre (plutôt la densité) moyen d'électrons hors des limites géométriques de la nanoparticule. En injectant l'expression ω_p (Eq. (1.21)) dans la relation (1.33), on trouve que:

$$\bar{\omega}_p = \omega_p \sqrt{1 - \frac{N_{out}}{n_c}} \quad (1.34)$$

Il y'a pour conséquence du Spill out un décalage vers les basses énergies ou grandes longueurs d'ondes (vers le proche infrarouge).

3.3 Rôle de l'interface

Les électrons de conduction sont susceptibles d'occuper certains niveaux d'énergie vacants du milieu extérieur ou des molécules adsorbées à la surface, à condition que ceux ci soient suffisamment proches d'un niveau électronique de la nanoparticule. Après un temps de résidence relativement court (de l'ordre de τ soit $10^{-14}s$), l'électron réintègre la nanoparticule. Ce processus est connu sous le nom de Chemical Interface Damping (CID) ou amortissement chimique de l'interface. En utilisant le modèle du Jellium, Persson [92] a montré que cet effet apportait également une contribution proportionnelle à $1/D$ qui s'ajoute au taux de collision électronique.

3.4 Fonction diélectrique d'un nanométal

Les très petits agrégats métalliques, constitués de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes doivent être décrits à l'aide de méthodes quantiques empruntées à la physique atomique et moléculaire [25]. Dans le cas des métaux monovalents, la bande de structure peut être décrite par de simples pseudopotentiels, la surface de Fermi est approximativement sphérique et se situe dans la première zone de Brillouin. La description de ces métaux est donnée à partir du modèle phénoménologique du Jellium où les détails sur le cœur ionique sont ignorés et il est ainsi remplacé par une boule sphérique uniformément chargée positivement. Les électrons de la

nanoparticule sont alors plongés dans le potentiel crée par cette gelée; les interactions entre électrons sont traitées dans l'approximation du champ moyen. Ces potentiels sont donnés de façon phénoménologique à partir de potentiel de type oscillateur harmonique, ou selon le modèle de Woods-Saxon [24].

A l'opposé, les nano inclusions relativement volumineuses, pouvant être considérées comme un petit solide de dimensions nanométriques, leurs propriétés optiques sont déterminées à partir de modèles électrodynamiques classiques utilisant la constante diélectrique du matériau massif. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux particules de diamètre supérieur ou égal à 10nm (soit $N \geq 10000$ atomes).

Dans ces limites, la réponse optique de la nanoparticule métallique peut être décrite donc par sa permittivité complexe $\varepsilon(\omega)$, mais il est cependant très primordial de bien exprimer cette grandeur. Nous verrons plus loin, l'effet du choix des modèles sur la permittivité effective des composites et sur les spectres optiques.

3.4.1 Modèle de Drude phénoménologique

En suivant le raisonnement du modèle de Drude, la réponse optique d'une nanoparticule métallique est susceptible d'être affectée par des effets de taille finie, dès que son rayon est comparable au libre parcours moyen ($\bar{l} = v_f \tau$) des électrons de conduction du métal massif animés de la vitesse de Fermi v_f ($\bar{l} = 14nm$ pour l'or). Pour une nano inclusion sphérique de diamètre $D < \bar{l}$, le libre parcours moyen des électrons peut être dominé par les collisions avec la surface de la particule [26].

L'idée de base est simple: le taux de collision dans le modèle de Drude qui est l'inverse du temps de relaxation des électrons libres de conduction dans un métal massif, est augmenté à cause des chocs additionnels d'un électron au niveau de la surface de l'agrégat métallique. Avec l'hypothèse que ces électrons sont réfléchis à la surface, alors, le taux de collision est donné :

$$\bar{\gamma}(D) = \gamma + \frac{v_f}{L} \quad (1.35)$$

γ et $\bar{\gamma}$ sont respectivement le taux de collision du métal massif et du métal confiné. L est le libre parcours effectif des collisions avec la surface. La valeur v_f/L représente l'amplitude du terme correctif. Il dépend à priori du rapport $v_f = \hbar\omega/E_F$ et surtout du milieu diélectrique extérieur. Kreibig [26] a estimé la longueur L égale à $4a/3$ pour une sphère de diamètre $D = 2a$. Cependant

on retient une formule plus générale, où le rapport entre le libre parcours effectif L et le rayon de la particule a n'est plus $4/3$ mais un facteur g , le taux de collision du métal confiné s'écrit donc:

$$\bar{\gamma}(D) = \gamma + 2g \frac{v_f}{D} \quad (1.36)$$

Le paramètre g (sans dimension) de l'ordre de l'unité est appelé coefficient de diffusion de surface. Il est ici introduit de manière phénoménologique, en considérant que les seuls processus déphasant additionnels sont dus à des chocs entre les électrons de conduction et la surface de la nanoparticule.

- pour une nanosphère en or, nous obtenons la relation numérique :

$$\bar{\gamma}(D)(meV) = 70 + g \frac{1838}{D(nm)} \quad (1.37)$$

- pour une nanosphère en argent, la relation numérique est :

$$\bar{\gamma}(D)(meV) = 20 + g \frac{1828}{D(nm)} \quad (1.38)$$

La fonction diélectrique intrabande d'une nano inclusion métallique confinée s'écrit finalement comme selon le modèle de Drude:

$$\varepsilon_{nano}^D(\omega, D) = \varepsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\bar{\gamma}(D))} \quad (1.39)$$

En 1966, Kawabata et Kubo [27] ont proposé un modèle semi-classique permettant de calculer analytiquement $\varepsilon_{nano}^D(\omega, D)$ à partir de la théorie de la réponse linéaire d'un système quantique composé de N électrons libres et indépendants dans un potentiel à symétrie sphérique. Cette approche a permis d'obtenir une expression similaire à l'équation (1.36) avec pour coefficient g dépendant de la variable $v = \hbar\omega/E_F$:

$$g(v) = \frac{g_0}{v} \int_{1-v}^1 x^2 (x+v)^{\frac{1}{2}} dx \quad (1.40)$$

Où $g_0 = 1$. Comme $g(v)$ décroît lentement avec v , $g(v) \leq 1$.

Le modèle de Kubo (modèle qui ne prétend pas décrire la contribution interbandes) comme le modèle classique, prédit l'existence d'un terme correctif de surface proportionnel à $1/D$. Néanmoins, l'interprétation physique de ce terme est très différente de son interprétation phénoménologique. Dans l'approche semi-classique, la surface de la nanoparticule n'est pas à l'origine d'une limitation du libre parcours moyen, mais détermine les énergies et fonctions d'onde propres du système électronique.

Plusieurs approches semi-classiques ont été proposées par la suite [26]. Toutes prédisent un terme variant comme $1/D$. Cependant, les valeurs estimées pour le coefficient g varient sensiblement entre 0.1 et 1 en fonction du formalisme employé. Certains travaux [28] citent que la valeur de g est égal à 1.6 dans le cas de nanoparticules en argent placées dans une matrice d'alumine et prend la valeur de 0.25 dans le cas où elles sont placées dans le vide. Les travaux de Alvarez relatifs à l'Or citent la valeur de $g=1$ pour une diffusion de la lumière isotropique, $g=3/4$ si elle est diffusives et $g=0$ si elle est élastique [29].

Bilan : La plus part des phénomènes dus aux dimensions réduites de la nanoparticule sont décrits par un terme proportionnel au rapport surface/volume, s'ajoutant au taux de collision électronique du métal massif. Nous négligeons l'effet du Spill out sur la fréquence plasma, la longueur de Spill out est de l'ordre de quelques dixièmes d'Angstrom [30].

Dans le domaine optique, la constante diélectrique $\varepsilon_{nano}(\omega, D)$ d'une nano inclusion s'exprime :

$$\varepsilon_{nano}(\omega, D) \approx \left(\varepsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \delta\varepsilon_1^{IB}(\omega) \right) + i \left(\frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma + \frac{\omega_p^2}{\omega^3} 2g \frac{v_f}{D} + \delta\varepsilon_2^{IB}(\omega) \right) \quad (1.41)$$

Le coefficient g prend en compte tous les processus déphasant additionnels dus à la taille finie de la nanoparticule et à l'interaction de ses électrons avec l'interface. Pour le métal or, et en supposant une valeur de $g=0.25$, la correction $2gv_f/D$ est négligeable pour des diamètres $D > 40\text{nm}$. ce terme est du même ordre de grandeur que γ dès que $D \approx 40\text{nm}$.

3.4.2 Modèle de Drude Lorentz

Bien que le modèle de Drude modifié avec un terme correctif tenant compte des effets de taille et d'interface soit convenable pour exprimer la contribution intrabande pour les métaux à l'échelle nanométrique, il ne tient pas compte des transitions interbandes. Pour l'étude des nanostructures résonantes, Il est important d'avoir une bonne description de la permittivité du métal dans une large bande de fréquence. Pour cela, la bande de validité du modèle de Drude est souvent étendue en ajoutant des termes appelés termes Lorentziens, selon la forme :

$$\varepsilon_{DL} = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_D^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_{l=1}^k \left(\frac{f_l \Omega_l^2}{\Omega_l^2 - \omega^2 - i\Gamma_l \omega} \right) \quad (1.42)$$

Ω_l et Γ_l sont respectivement les fréquences de résonance de l'oscillateur et les largeurs de bande de résonance dans le modèle de Drude Lorentz (DL) et les coefficients f_l donnent la mesure de la probabilité qu'une transition se produise à la fréquence Ω_l (ils obéissent à la relation $\sum f_l = 1$). Récemment, la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) fût appliquée afin

d'optimiser les paramètres dans la relation (1.42), et ceci en minimisant l'écart entre ce modèle et les valeurs mesurées. Les travaux de Vial [31] sur la permittivité notée ϵ_{DL} avec deux termes Lorentziens des métaux or, argent, (aussi du chromium et de l'aluminium) ont permis de concevoir un modèle avec les paramètres tabulés dans Tab.1.4.

	ϵ_{∞}	ω_D (eV)	γ (eV)	$f1$	Ω_1 (eV)	Γ_1 (eV)	$f2$	Ω_2 (eV)	Γ_2
Au	6.2137	8.7432	0.0868	3.4620	3.1443	1.4022	-3.488	27.635	299.06
Ag	1.7984	8.766843	0.0572	3.0079	5.3572	287.33	2.3410	25.144	39.7516
	$f2$	Ω_2 (eV)	Γ_2						
Au	-3.488	27.635	299.06						
Ag	2.3410	25.144	39.7516						

TAB. 1.4 : Paramètres de Drude Lorentz de la fonction diélectrique de l'Au et l' Ag entre 0.5eV à 3.5 eV.

Pour mieux voir les différences entre les différents modèles, on trace le modèle DL pour les métaux Au et Ag respectivement sur les **figures 1.10 et 1.11**. On note une meilleur concordance dans la bande de fréquence entre 0.5eV jusqu'à 3.5eV pour l'or, alors que pour le cas de l'argent, le modèle coïncide avec les valeurs mesurées de la partie réelle et surestime la partie imaginaire. En conclusion, le modèle de Drude Lorentz décrit mieux la fonction diélectrique de l'or et la contribution interbandes jusqu'à 3.5ev, essentiellement pour l'or.

3.4.3 Modèle de Drude à points critiques

Toujours dans le but de décrire le métal dans la plus large possible, on présente dans ce paragraphe, une autre formule décrivant le modèle de Drude à 2 points critiques (DCP) [32]. La permittivité de l'or et de l'argent est exprimée à partir de l'expression suivante:

$$\epsilon_{DCP} = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_D^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_{l=1}^2 A_l \Omega_l \left(\frac{e^{i\phi_l}}{\Omega_l - \omega - i\Gamma_l} + \frac{e^{-i\phi_l}}{\Omega_l + \omega + i\Gamma_l} \right) \quad (1.43)$$

Les paramètres du modèle DCP sont tabulés dans le tableau 1.5. Le tracé du modèle DCP pour les métaux Au et Ag sont donnés respectivement sur la **figure 1.12 et 1.13**. On voit bien que le modèle DCP décrit encore mieux la fonction diélectrique de l'Au et concorde mieux avec les valeurs expérimentales puisqu'il introduit la contribution interbandes élargissant ainsi la validité du modèle dans la bande de fréquence entre 0.5eV jusqu'à 6.5eV (**200nm à 2400nm**). Cependant,

nous tenons à signaler que selon les courbes pour l'argent, le modèle DCP prend des valeurs négatives dans la bande entre 2eV et 3eV pour la partie imaginaire de la permittivité ce qui peut fausser les résultats plus tard.

	ϵ_∞	ω_D (eV)	γ (eV)	A_1	ϕ_1	Ω_1 (eV)	Γ_1 (eV)
Au	1.1431	8.6638	0.0709	0.2669	-1.237	2.5404	0.2929
Ag	15.833	9.0962	0.0300	1.0171	-0.939	4.3527	1.0937
	A_2	ϕ_2	Ω_2 (eV)	Γ_2			
Au	3.0834	-1.0968	2.7355	1.5457			
Ag	15.797	1.8087	608.51	155.636			

TAB. 1.5 : Paramètres de Drude à deux points critiques de la fonction diélectrique de L'Au et l'Ag entre 0.5 eV à 7eV.

Un dernier modèle à 3 points critiques (DCP3) [33] est donné pour les métaux Au et Ag dans une bande de fréquence plus large. Ce modèle est plus précis que celui de Lorentz à quatre points (L4) qui est décrit dans [34]. On donne dans le tableau 1.6, les valeurs des termes de DCP3 correspondant à la relation suivante :

$$\epsilon_{DCP3} = \epsilon_\infty + \frac{\sigma/\epsilon_0}{i\omega} + \sum_{l=1}^3 A_l \Omega_l \left(\frac{e^{i\phi_l}}{\Omega_l - \omega - i\Gamma_l} + \frac{e^{-i\phi_l}}{\Omega_l + \omega + i\Gamma_l} \right) \quad (1.44)$$

	ϵ_∞	σ/ϵ_0	A_1	ϕ_1	Ω_1 (eV)	Γ_1 (eV)	A_2
Au	1.1156	27.825	0.5548	2.8463	29.5706	33.4031	679.7606
Ag	1.4783	8.7191	1.007	-0.9621	4.3424	1.1428	5377.451
	ϕ_2	Ω_2 (eV)	Γ_2 (eV)	A_3	ϕ_3	Ω_3 (eV)	Γ_3 (eV)
Au	-0.0998	0.22697	0.02010	3.5244	4.6586	2.3514	1.1076
Ag	-0.0092	0.08888	0.0043	2.6077	-2.8539	0.5316	0.0057

TAB. 1.6 : Paramètres de Drude à trois points critiques de la fonction diélectrique de Au et Ag entre 0.6eV à 6.87eV.

Là aussi, afin de mieux illustrer le modèle DCP3, on reporte son allure sur les **figures 1.14 et 1.15**. On note la concordance entre ce modèle analytique (DCP3) et les valeurs expérimentales dans une bande assez large allant de **180nm jusqu'à 2000nm** (0.6eV-7eV). Il faut noter que bien que le modèle DCP3 donne une très bonne description de la fonction diélectrique de ces métaux dans la gamme optique allant de 0.6eV à 7eV, on relève cependant que dans le cas de l'or, le modèle DCP à deux points critiques est meilleur que le modèle DCP3 puisqu'il s'approche plus des valeurs mesurées interbandes.

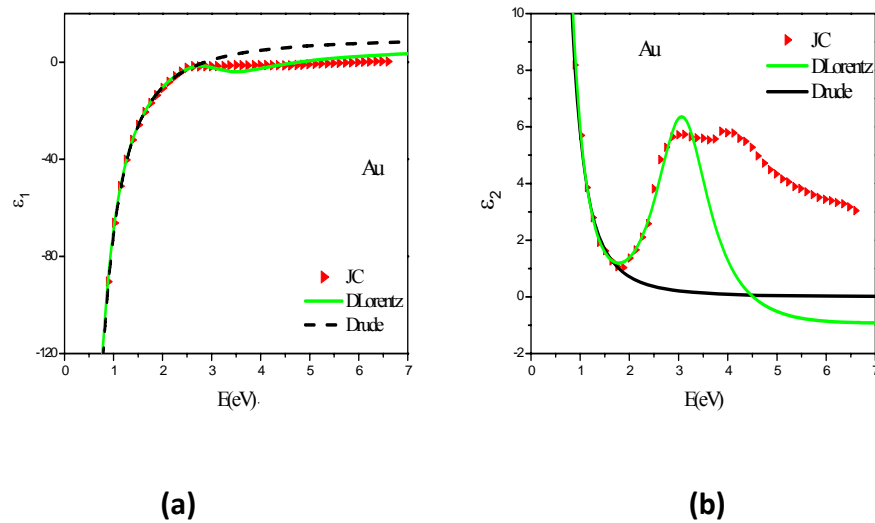


FIG. 1.10 : Fonction diélectrique, partie réelle (a) et imaginaire (b) donnée à partir du modèle de *Drude Lorentz* (trait plein vert) pour l'*or*. Les mesures de Johnson et Christy (\blacktriangleright) et le modèle de Drude (trait plein noir) sont aussi donnés. On note une bonne concordance surtout dans les parties réelles.

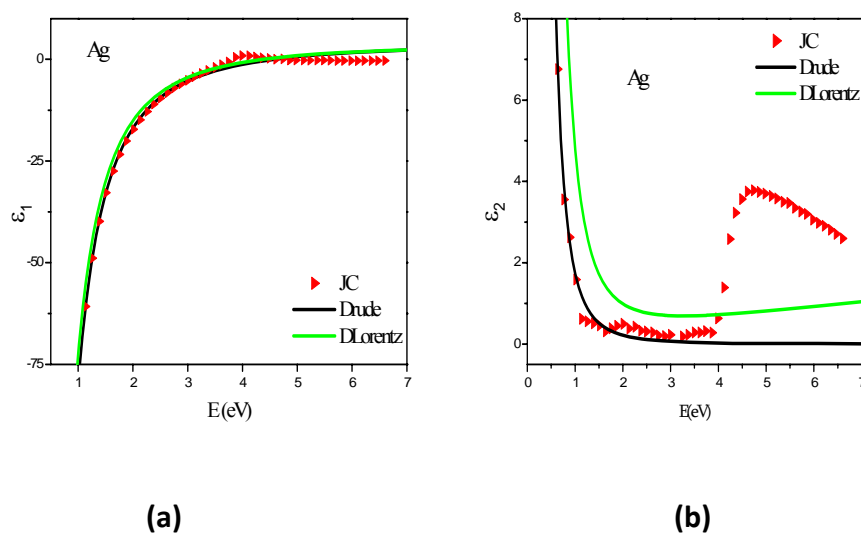


FIG. 1.11 : Idem que la FIG.1.10 : modèle de *Drude-Lorentz* pour l'*Ag*.

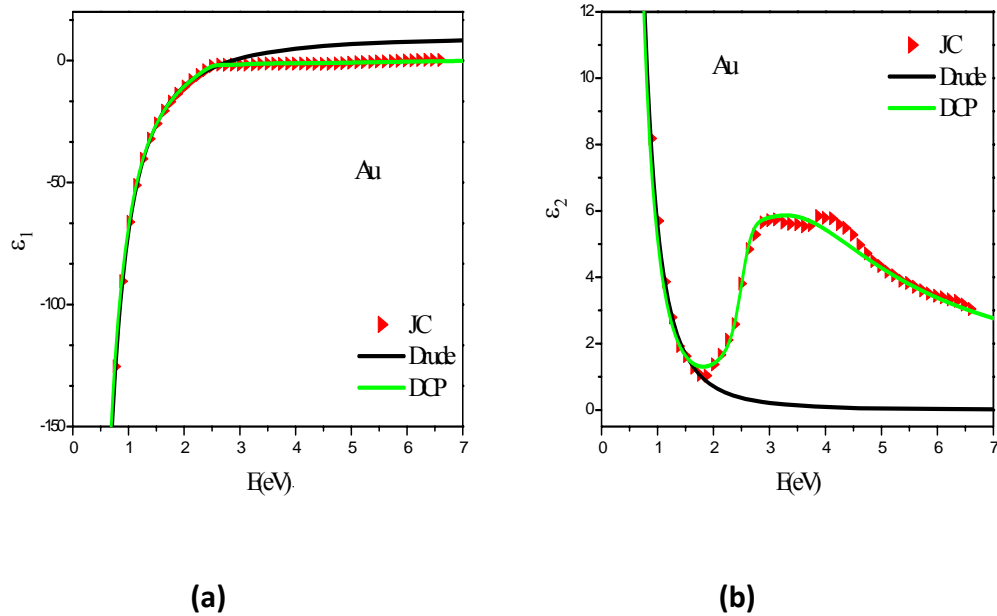


FIG. 1.12: Fonction diélectrique, partie réelle (a) et imaginaire (b) à partir du modèle de *Drude à deux points critiques DCP* (trait plein vert) pour l'or. Les mesures de Johnson et Christy (\blacktriangleright) et le modèle de Drude (trait noir) sont aussi présentés. Les mesures de l'or sont bien modélisées.

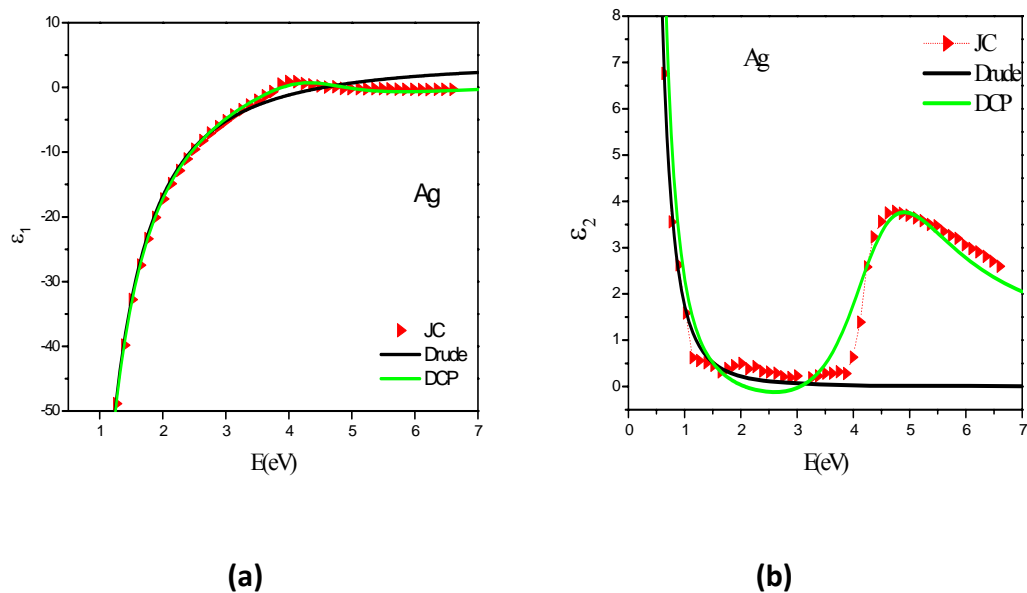


FIG. 1.13 : Idem que FIG. 1.12 : métal Ag. Une déviation du modèle DCP vers des valeurs négatives est signalée pour la partie imaginaire de l'Ag.

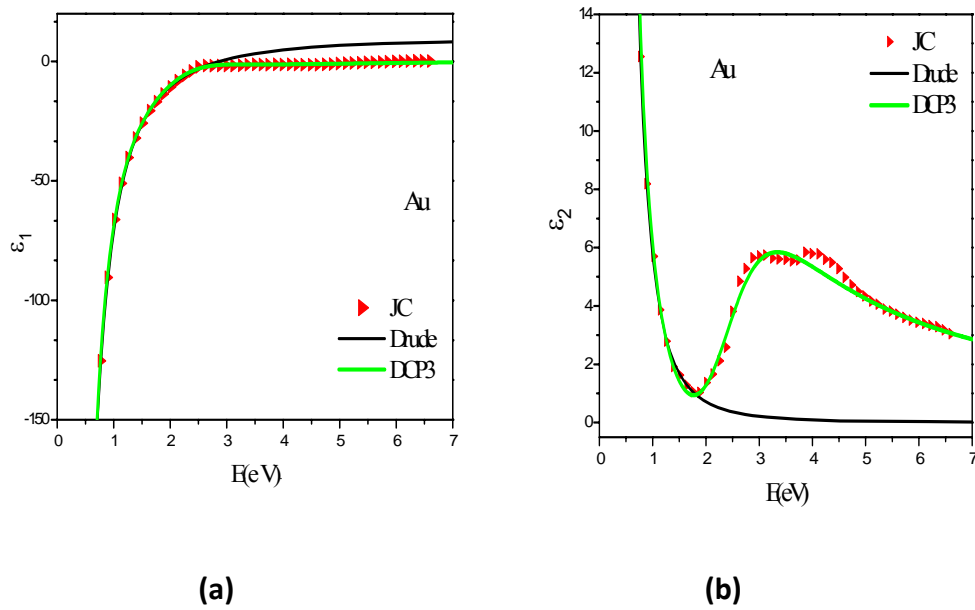


FIG. 1.14 : Fonction diélectrique partie réelle (a) et imaginaire (b) tracée à partir du modèle de *Drude à trois points critiques DCP3* (trait plein vert) pour Au. On porte sur ce graphique aussi les mesures de J&C (\blacktriangleright) et le modèle de Drude (trait noir)

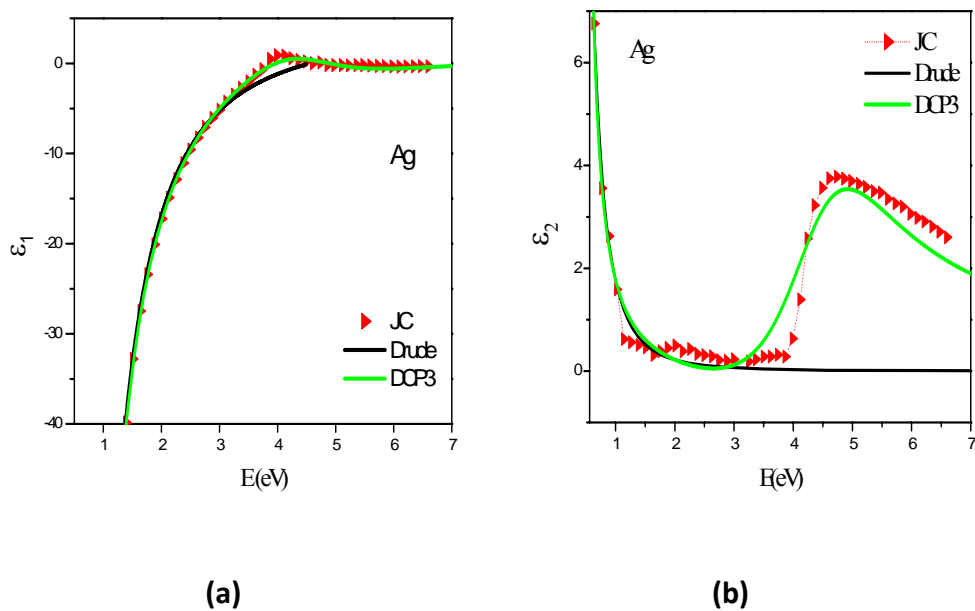


FIG. 1.15 : Idem que la FIG. 1.14 : métal Ag

Bilan

Nous avons présenté quatre modèles qui pourraient décrire les nano métaux:

- Drude modifié avec terme correctif tenant compte des effets de taille et d'interface,
- Drude Lorentz (DL),
- Drude à deux points critiques (DCP),
- Drude à 3 points critiques (DCP3).

Selon notre étude comparative entre ces quatre types de modèles, on retiendra dans ce travail ce qui suit:

- pour l' Au : modèle de Drude modifié, modèle de DL, modèle DCP.
- Pour l' Ag : modèle de Drude modifié, modèle DCP3.

Cette diversité nous donnera une idée de l'effet des modèles sur les spectres optiques.

Les méthodes numériques entre autres la FDTD associées à un modèle simple comme le modèle de Drude, montrent ici leur fiabilité à décrire la contribution interbandes des métaux et nous n'avons pas eu besoin de résoudre le problème en passant par la mécanique quantique. Ce qui ne diminue en rien le pouvoir de la mécanique quantique à expliquer et décrire les effets qui apparaissent lors de la diminution de la taille de ces métaux [35].

Chapitre 2

Chapitre 2

Propriétés optiques d'une sphère métallique en matrice diélectrique

1. Introduction

Plusieurs théories ont été développées afin de décrire les propriétés optiques des inclusions métalliques de forme quelconque dans une matrice diélectrique, parmi les plus importantes même si assez anciennes, il y'a la théorie de Mie et celle de Maxwell Garnett.

La théorie de Mie est basée sur la résolution des équations de Maxwell en coordonnées sphériques avec les conditions aux limites suivantes : les composantes tangentielles et radiales des champs électrique et magnétique doivent être continues à l'interface sphère\métal. Elle met en évidence les modes de résonances multipolaires. A partir de cette théorie, les puissances absorbées et diffusées sont calculées.

La théorie de Maxwell Garnett permet de calculer la fonction diélectrique moyenne d'un milieu diélectrique dans lequel sont dispersées plusieurs sphères métalliques. C'est une théorie de type champ moyen qui permet d'avoir une très bonne approximation de la fonction diélectrique de ce milieu lorsque la fraction volumique des nanoparticules n'est pas très grande. Cette théorie sera présentée dans le chapitre suivant. Ces deux théories permettent de bien rendre en compte les propriétés optiques des nanosphères.

Dans ce chapitre nous nous intéressons au problème de la description de l'interaction d'une onde lumineuse avec une nanosphère métallique insérée dans un milieu diélectrique homogène. On

introduira la théorie de Mie et le modèle quasi statique, expliquant cette interaction. Nous montrerons que dans le cadre de l'approximation quasi statique (particules de dimensions petites devant la longueur d'onde de la lumière), le confinement prend une expression mathématique simple où le métal est entièrement représenté par sa fonction diélectrique. Dans le cas où la taille des particules n'est plus négligeable par rapport à la longueur d'onde, l'électrodynamique classique nous permettra de déterminer les propriétés optiques à partir de la théorie exacte de Mie. Une étude qualitative basée sur ces résultats sera faite à base des formules de la théorie de Mie, afin de présenter les différents spectres optiques, ainsi que les différents facteurs pouvant les influencer (milieu environnant, dimensions, forme géométrique etc..).

2. Théorie exact de Mie

On s'intéresse à l'interaction entre une onde plane électromagnétique polarisée linéairement de longueur d'onde λ et une sphère métallique de volume V_p , de diamètre $D = 2a$ et de permittivité $\varepsilon(\omega, D)$, elle se trouve insérée dans une matrice hôte diélectrique de permittivité ε_m . Cette sphère est susceptible d'absorber et de diffuser une partie de la puissance du champ incident. L'atténuation du faisceau incident d'intensité I_0 est caractérisée par la section efficace d'extinction σ_{ext} qui s'écrit :

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{abs} + W_{dif}}{I_0} \quad (2.1)$$

où W_{abs} et W_{dif} sont respectivement les puissances absorbée et diffusée. Nous définissons les sections efficaces d'absorption et de diffusion comme:

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{abs}}{I_0} \quad (2.2)$$

$$\sigma_{dif} = \frac{W_{dif}}{I_0} \quad (2.3)$$

En d'autres termes, la section efficace d'extinction est la surface fictive totalement opaque, reproduisant le pourcentage observé de lumière manquant au faisceau lumineux après interaction avec la sphère par rapport à la quantité de lumière du faisceau incident. Il est souvent commode de donner les facteurs d'extinction, d'absorption et de diffusion (sans dimensions) selon les relations

suivantes: $Q_{dif} = \frac{\sigma_{dif}}{\pi R_{eff}^2}$ $Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi R_{eff}^2}$ $Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi R_{eff}^2}$

R_{eff} le rayon effectif de la nanoinclusion, dans le cas d'une sphère, R_{eff} est le rayon de la sphère, pour un cylindre ou un sphéroïde, R_{eff} est souvent calculé en utilisant le principe d'égal volume ou bien d'égal surface.

Le problème de l'interaction d'une particule sphérique de taille arbitraire avec une onde plane monochromatique a été traité analytiquement dès 1908 par Gustav Mie [36]. Pour résoudre l'équation de propagation des ondes électromagnétiques dans une sphère diélectrique, Mie a utilisé une analogie avec la propagation du son. La théorie de Mie procède au calcul de la diffusion de la lumière par des sphères de taille arbitraires. Cette théorie porte souvent le nom de Lorentz-Mie.

2.1 Principe de la méthode

Cette théorie est fondée sur le développement en harmoniques sphériques de l'onde plane incidente. Les sections efficaces de l'extinction et de diffusion s'expriment alors comme la somme de contributions multipolaires [37, 38]. Le développement mathématique est assez fastidieux, nous présentons donc l'essentiel de la théorie.

Soit une onde électromagnétique plane de vecteur d'onde \vec{k} et dont les champs incidents sont donnés sous la forme:

$$\vec{E}_i = \vec{E}_0 \exp i (\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.4)$$

$$\vec{H}_i = \vec{H}_0 \exp i (\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (2.5)$$

En réponse à ce champ lumineux incident, il y'a apparition d'un champ à l'intérieur et à l'extérieur de la particule (**FIG. 2.1**). Il est très simple de montrer que ces champs obéissent à l'équation de Helmholtz:

$$\nabla^2 \Psi(\vec{r}) + k^2 \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.6)$$

Une étape importante de la théorie de Mie est la formulation du champ électromagnétique à l'intérieur de la particule, noté (\vec{E}_1, \vec{H}_1) , du champ diffusé dans le milieu homogène entourant la particule, noté (\vec{E}_s, \vec{H}_s) et du champ dans le milieu homogène entourant la particule, noté (\vec{E}_2, \vec{H}_2) . Etant donné la superposition des champs incident et diffusé, on peut écrire que:

$$\vec{E}_2 = \vec{E}_i + \vec{E}_s \quad (2.7)$$

$$\vec{H}_2 = \vec{H}_i + \vec{H}_s \quad (2.8)$$

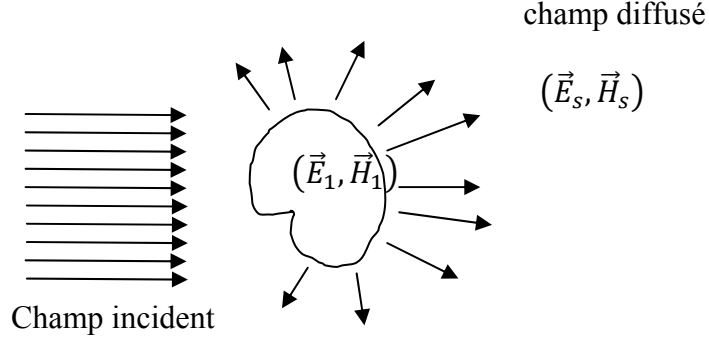


FIG. 2.1 : Schématisation de l'interaction de la lumière avec un objet diffusant

A l'interface particule-matrice (où \vec{n} représente le vecteur normal à l'interface), ces champs doivent satisfaire aux équations de passage représentant la continuité de leurs composantes tangentielles :

$$[\vec{E}_2 - \vec{E}_1] \times \vec{n} = 0$$

$$[\vec{H}_2 - \vec{H}_1] \times \vec{n} = 0$$

Puisque l'expression du champ incident (\vec{E}_i, \vec{H}_i) est connue, alors la résolution de l'équation de Helmholtz (Eq. (2.6)) revient principalement à la détermination du champ diffusé (\vec{E}_s, \vec{H}_s) .

Le développement mathématique de la théorie de Mie étant assez fastidieux, on ne donne que l'essentiel des étapes et les résultats de cette théorie. Soit le système de coordonnées sphériques défini par les vecteurs unitaires $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_\rho)$. On suppose que le centre du système est confondu avec le centre de la sphère diffusante, que la propagation se fait selon l'axe (oz) et que l'onde est polarisée selon l'axe (ox) . Dans la théorie de Mie, l'expression du champ incident (\vec{E}_i, \vec{H}_i) est donnée sous forme de série infinie sur la base des harmoniques sphériques vectorielles solutions stationnaires de l'équation de Helmholtz :

$$\vec{E}_i = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\vec{M}_{01n} - i\vec{N}_{e1n}) \quad (2.9)$$

$$\vec{H}_i = \frac{-k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (\vec{M}_{e1n} + i\vec{N}_{01n}) \quad (2.10)$$

$$E_n = i^n \frac{(2n+1)}{n(n+1)} E_0 \quad (2.11)$$

$$k = \frac{2\pi n_m}{\lambda_0} \quad (2.12)$$

Chapitre II : Propriétés optiques d'une sphère métallique en matrice diélectrique

Où n_m et μ sont respectivement l'indice de réfraction et la perméabilité du milieu environnant, λ_0 est la longueur d'onde dans le vide. Les vecteurs harmoniques sphériques sont définis comme :

$$\vec{M}_{01n} = \cos\rho\pi_n \cos(\theta)z_n(\varphi)\vec{u}_\rho - \sin\rho\tau_n(\cos\theta)z_n(\varphi)\vec{u}_\rho \quad (2.13)$$

$$\vec{M}_{e1n} = -\sin\rho\pi_n \cos(\theta)z_n(\varphi)\vec{u}_\theta - \cos\rho\tau_n(\cos\theta)z_n(\varphi)\vec{u}_\rho \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \vec{N}_{01n} = & \sin\rho n(n+1)\sin(\theta)\pi_n(\cos\theta)z_n(\varphi)/\varphi \vec{u}_r + \sin\rho\tau_n \cos(\theta)[\varphi z_n(\varphi)]'/\varphi \vec{u}_\theta \\ & + \cos\rho\pi_n(\cos\theta)[\varphi z_n(\varphi)]'/\varphi \vec{u}_\rho \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \vec{N}_{e1n} = & \cos\rho n(n+1)\sin(\theta)\pi_n(\cos\theta)z_n(\varphi)/\varphi \vec{u}_r + \cos\rho\tau_n \cos(\theta)[\varphi z_n(\varphi)]'/\varphi \vec{u}_\theta \\ & - \sin\rho\pi_n(\cos\theta)[\varphi z_n(\varphi)]'/\varphi \vec{u}_\rho \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$z_n(\varphi) = z_n(kr) = \mathcal{H}_n^{(1)}(kr) \quad (2.17)$$

avec $\mathcal{H}_n^{(1)}(r)$ les fonctions de Hankel d'ordre 1, $\pi_n = P_n^1/\sin\theta$ et $\tau_n = dP_n^1/d\theta$ et P_n^1 sont les fonctions de Legendre associées de première espèce, de degré n et de premier ordre. $\varphi = kr$.

De la même façon, après résolution de l'équation (2.6), le champ diffusé est trouvé être en fonction des mêmes harmoniques sphériques de la manière suivante:

$$\vec{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \vec{N}_{e1n} - b_n \vec{M}_{01n}) \quad (2.18)$$

$$\vec{H}_s = \frac{k}{\omega\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \vec{N}_{01n} + a_n \vec{M}_{e1n}) \quad (2.19)$$

Les coefficients a_n et b_n dans les relations (2.18) et (2.19) sont déterminés en appliquant les conditions aux limites sur l'interface particule/milieu extérieur. Ces coefficients sont appelés amplitudes de diffusion, ils sont trouvés être:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\zeta_n'(x) - \zeta_n(x)\psi_n'(mx)} \quad (2.20)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\zeta_n'(x) - m\zeta_n(x)\psi_n'(mx)} \quad (2.21)$$

où ψ_n et ζ_n sont les fonctions de Ricatti-Bessel d'ordre n , m est le rapport des indices de réfraction de la sphère et du milieu environnant et x est le paramètre de taille. Toutes ces grandeurs sont par définition:

$$\psi_n(r) = r J_n(r) \quad (2.22)$$

$$\zeta_n(r) = r \mathcal{H}_n^{(1)}(r) \quad (2.23)$$

$$m^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} \quad (2.24)$$

$$x = ka = \frac{2\pi\sqrt{\varepsilon_m}a}{\lambda} \quad (2.25)$$

$J_n(r)$ et $\mathcal{H}_n^{(1)}(r)$ sont respectivement les fonctions de Bessel et de Hankel d'ordre 1. Leur développement en série des fonctions sphériques est:

$$J_n(r) = \frac{r^n}{1.3.5 \dots (2n+1)} \left[1 - \frac{\frac{1}{2}r^2}{1!(2n+3)} + \frac{(\frac{1}{2}r^2)^2}{2!(2n+3)(2n+5)} - \dots \right] \quad (2.26)$$

$$\mathcal{H}_n^{(1)}(r) = \frac{1.3.5 \dots (2n-1)}{r^{n+1}} \left[1 - \frac{\frac{1}{2}r^2}{1!(1-2n)} + \frac{(\frac{1}{2}r^2)^2}{2!(1-2n)(3-2n)} - \dots \right] \quad (2.27)$$

Le nombre d'ordre à prendre en compte dans la décomposition des champs, dépend de la taille en unité de longueur d'onde de l'agrégat de particules. Si la particule est très petite comparée à la longueur d'onde, on retombe sur la diffusion de Rayleigh. Seul le premier ordre est excité. Plus la particule est grande comparée à la longueur d'onde plus le nombre de modes excités sera grand.

2.2 Expressions des sections optiques

La détermination des différentes sections optiques (Eqs. (2.1), (2.2), (2.3)), suppose la connaissance des différentes puissances, pour cela on définit avant tout, les valeurs moyennes des vecteurs de Poynting, comme:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} Re\{\vec{E}_2 \times \vec{H}_2^*\} \quad (2.28)$$

$$\langle \vec{S}_S \rangle = \frac{1}{2} Re\{\vec{E}_S \times \vec{H}_S^*\} \quad (2.29)$$

Les puissances absorbée et diffusée notées respectivement W_{abs} et W_{dif} sont:

$$W_{abs} = - \iint \langle \vec{S} \rangle \cdot d\vec{A} \quad (2.30)$$

$$W_{dif} = \iint \langle \vec{S}_S \rangle \cdot d\vec{A} \quad (2.31)$$

$d\vec{A}$ est l'élément surfacique d'une sphère imaginaire A de rayon r_A , entourant la particule diffusante de rayon a , et telle que $r_A \gg a$.

W_{dif} représente le taux de l'énergie diffusée qui sort de la sphère A, c'est-à-dire qui n'est pas absorbé par la particule, d'où la convention du signe négatif.

Chapitre II : Propriétés optiques d'une sphère métallique en matrice diélectrique

La valeur moyenne du flux des pertes d'énergie par extinction infligées par la particule à l'onde incidente est donnée par:

$$W_{ext} = W_{abs} + W_{dif} \quad (2.32)$$

Il s'avère que ces grandeurs sont proportionnelles à E_0^2 , qui n'est rien d'autre que l'intensité de l'onde plane incidente: $I_0 = \langle \vec{E}_i \cdot \vec{E}_i^* \rangle = E_0^2$

Ainsi, la connaissance des champs diffusé et incident permet le calcul des différentes puissances. Par conséquent, les sections d'extinction et de diffusion données par les relations (Eqs. (2.1), (2.2) et (2.3)) sont ainsi calculées à partir de la théorie de Mie et formulées finalement selon:

$$\sigma_{dif} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2.33)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) R_e(a_n + b_n) \quad (2.34)$$

Comme illustration, nous allons déterminer les expressions des sections de diffusion et d'extinction pour deux termes seulement dans la série précédente. En remplaçant les expressions des fonctions de Bessel (Eq. (2.26)) et de Hankel (Eq. (2.27)) dans les fonctions de Bessel-Ricatti d'ordre 2 (Eq. (2.22) et Eq. (2.23)), on trouve que :

$$\psi_1(x) \cong \frac{x^2}{3} - \frac{x^4}{30} \quad \Rightarrow \quad \psi_1'(x) \cong \frac{2x}{3} - \frac{4x^3}{30} \quad (2.35)$$

$$\zeta_1(x) \cong -\frac{i}{x} - \frac{ix}{2} + \frac{x^2}{3} \quad \Rightarrow \quad \zeta_1'(x) \cong \frac{i}{x^2} - \frac{i}{2} + \frac{2x}{3} \quad (2.36)$$

$$\psi_2(x) \cong \frac{x^3}{15} \quad \Rightarrow \quad \psi_2'(x) \cong \frac{3x^2}{15} \quad (2.37)$$

$$\zeta_2(x) \cong -\frac{3i}{x^2} \quad \Rightarrow \quad \zeta_2'(x) \cong \frac{6i}{x^3} \quad (2.38)$$

En injectant ces expressions dans les relations (2.20) et (2.21), nous obtenons les coefficients de diffusion:

$$a_1 = -\frac{i2x^3}{3} \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right) - \frac{i2x^5}{5} \left(\frac{m^2-2}{m^2+2} \right) \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right) + \frac{4x^6}{9} \left(\frac{m^2-1}{m^2+2} \right)^2 + \mathcal{O}(x^7) \quad (2.39)$$

$$b_1 = -\frac{ix^5}{45} (m^2-1) + \mathcal{O}(x^7) \quad (2.40)$$

$$a_2 = -\frac{ix^5}{15} \left(\frac{m^2-1}{2m^2+3} \right) + \mathcal{O}(x^7) \quad (2.41)$$

$$b_2 = \mathcal{O}(x^7) \quad (2.42)$$

En se plaçant dans le cas où $x \ll 1$ et connaissant les définitions de x (Eq. (2.25)) et de m (Eq. (2.24)), nous trouvons à partir des relations (2.33) et (2.34) que :

$$\sigma_{dif} = \frac{8}{3} \pi a^6 k^4 \left| \frac{\varepsilon/\varepsilon_m - 1}{\varepsilon/\varepsilon_m + 2} \right|^2 \quad (2.43)$$

$$\sigma_{ext} = 4\pi k a^3 \Im m \left\{ \frac{\varepsilon/\varepsilon_m - 1}{\varepsilon/\varepsilon_m + 2} \right\} \quad (2.44)$$

Il faut noter que nous avons négligé les termes en $\mathcal{O}(x^7)$ pour calculer l'expression σ_{diff} et les termes en $\mathcal{O}(x^4)$ pour calculer σ_{ext} .

Nous verrons plus loin que la polarisabilité d'une sphère est proportionnelle à son volume et elle est liée à la constante diélectrique grâce à une relation de type Clausius-Mossotti. Elle est exprimée par la grandeur:

$$\tilde{\alpha} = 3V_p \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2.45)$$

En remplaçant l'expression de la polarisabilité (Eq. (2.45)), dans les relations (2.43) et (2.44), nous arrivons aux théorèmes optiques pour les particules de dimensions petites devant la longueur de l'onde:

$$\sigma_{dif} = \frac{k^4}{6\pi} |\tilde{\alpha}|^2 \quad (2.46)$$

$$\sigma_{ext} = k \Im m[\tilde{\alpha}] \quad (2.47)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif} \quad (2.48)$$

Bien que ces théorèmes découlent de la théorie de Mie relative à une sphère, ils sont considérés comme des théorèmes valables pour n'importe quelle forme d'inclusions, à condition que leurs dimensions soient petites par rapport à la longueur de l'onde lumineuse [37]. Pour les particules sphériques dont les dimensions sont comparables à la longueur d'onde, il faut prendre en considération des termes supérieurs dans la série (2.26) et (2.27).

Le second modèle que nous allons développer dans ce paragraphe, est basé sur les *principes de l'électrodynamique*, il est très simple mais il donne des résultats satisfaisants. Il est considéré comme une limite de la théorie de Mie.

3. Modèle dipolaire simple

Une différente approche donnant le même résultat que la théorie exacte de Mie pour des petites dimensions par rapport à la longueur de l'onde, est de considérer la sphère comme un dipôle idéal [39]. Considérons donc une inclusion unique sphérique homogène isotrope (**FIG. 2.2**), placée dans une matrice diélectrique. Un champ électrique noté \vec{E}_i entraîne la polarisation du métal, Le champ régnant au voisinage de la sphère sera noté \vec{E} , il est considéré comme un champ local.

Dans le cadre de l'approximation dipolaire quasi statique, on suppose que:

- la nanosphère est polarisée de manière uniforme.
- le champ appliqué crée une distribution de charges accumulées à l'interface sphère/matrice (si les permittivités de la sphère et du milieu sont différentes). Cette distribution est assimilée à un petit dipôle unique \vec{p} .

Chaque élément de volume dV est donc assimilé à un dipôle élémentaire générant un champ $d\vec{E}_{dep}$. Lorsque les charges se déplacent de part et d'autre, ce champ se crée dans le sens inverse au moment dipolaire et au champ local. Le champ de dépolarisation \vec{E}_{dep} est la somme volumique de ces contributions dipolaires calculées au centre de la nanoparticule.

3.1 Champ interne

On donne l'expression du champ de dépolarisation statique calculé au centre d'une sphère polarisée uniformément et qui s'écrit :

$$\vec{E}_{dep} = - \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0\varepsilon_m} \quad (2.49)$$

où \vec{P} est la polarisation macroscopique moyenne (que l'on suppose uniforme) dans la nanoparticule. Il est clair que \vec{E}_{dep} et \vec{P} sont parallèles. Le signe moins dans l'équation (2.49) indique qu'ils sont opposés. Le champ interne crée dans la sphère est différent du champ local au voisinage de la sphère, on le note \vec{E}_{int} . Il est la superposition du champ voisinant local et du champ de dépolarisation :

$$\vec{E}_{int} = \vec{E} + \vec{E}_{dep} \quad (2.50)$$

En remplaçant l'expression de \vec{E}_{dep} (Eq. (2.49)) dans l'équation (2.50), on obtient :

$$\vec{E}_{int} = \vec{E} - \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_m\varepsilon_0} \quad (2.51)$$

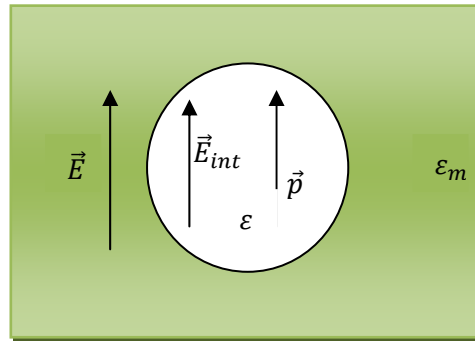


FIG. 2.2 : Modélisation dans le cadre de l'approximation dipolaire d'une sphère de permittivité ε placée dans un milieu de permittivité ε_m . \vec{E} désigne le champ électrique local, \vec{p} et \vec{E}_{int} désignent respectivement le dipôle induit et le champ interne dans la sphère.

On sait que la polarisation macroscopique \vec{P} et le champ dans la sphère sont reliés par définition grâce à la susceptibilité électrique selon la relation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E}_{int} \quad (2.52)$$

$$\chi_e = (\varepsilon - \varepsilon_m) \quad (2.53)$$

En injectant les équations (2.52) et (2.53) dans l'équation (2.51), on trouve la formule qui relie le champ interne au champ local:

$$\vec{E}_{int} = \left(\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right) \vec{E} \quad (2.54)$$

Le champ interne \vec{E}_{int} est donc proportionnel au champ local voisinant \vec{E} .

3.2 Polarisabilité et susceptibilité diélectrique

On suppose que l'élément dV du métal est un seul dipôle (ou une seule molécule isolée), subissant le champ \vec{E} . En réponse à ce champ, il y a induction d'un moment dipolaire \vec{p} à l'intérieur de cette molécule. Pratiquement il y a une certaine proportionnalité entre ce dernier et le moment via la polarisabilité $\tilde{\alpha}$ et qui est traduite par la relation :

$$\vec{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \tilde{\alpha} \vec{E} \quad (2.55)$$

Si le matériau possède une densité volumique de dipôles noté N (N nombre de dipôles par unité de volume), alors la polarisation macroscopique serait $\vec{P} = \vec{p}N$, et elle s'écrit:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_m N \tilde{\alpha} \vec{E} \quad (2.56)$$

En remplaçant l'expression du champ \vec{E} (Eq. (2.51)) dans cette dernière relation, on obtient:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_m N \tilde{\alpha} \left(\vec{E}_{int} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0 \varepsilon_m} \right) \quad (2.57)$$

Si on injecte l'expression de \vec{P} (Eq. (2.52)) dans cette dernière équation, on tire finalement la relation entre la susceptibilité et la polarisabilité dans une sphère:

$$N \tilde{\alpha} = \frac{\chi_e}{\varepsilon_m + \frac{\chi_e}{3}} \quad (2.58)$$

Cette relation est connue sous le nom de *Clausius-Mossotti*. Elle relie une grandeur macroscopique qui est la susceptibilité et une grandeur microscopique qui est la polarisabilité. A partir des équations (2.53) et (2.58), on trouve que :

$$N \tilde{\alpha} = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3}} = 3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2.59)$$

Si la sphère est supposée être un seul dipôle, par conséquent $N = 1/V_p$. On retrouve finalement la polarisabilité d'une sphère qui s'écrit :

$$\tilde{\alpha} = 3V_p \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}$$

Il faut noter que la valeur de la polarisabilité, donnée ici est statique car le champ appliqué est supposé statique ($k = 0$).

Remarque : En remplaçant les expressions de la susceptibilité (Eq. (2.53)), et du champ interne (Eq. (2.54)), dans la relation (Eq. (2.52)), on peut écrire aussi que:

$$P = 3\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{(\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E$$

En injectant dans cette dernière, l'expression de la polarisabilité (Eq. (2.45)), on trouve la relation déjà posée (Eq. (2.56)) reliant la polarisation macroscopique et champ local :

$$P = \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\tilde{\alpha}}{V_p} E = N \varepsilon_0 \varepsilon_m \tilde{\alpha} E$$

Cette expression servirait plus tard, au calcul de la polarisabilité pour la détermination des sections de diffusion et d'extinction par la méthode des éléments finis.

3.3 Correction électrodynamique

Une correction peut être apportée dans le cadre de l'électrodynamique où le champ de dépolarisation \vec{E}_{dep} est la somme des contributions dipolaires retardées calculées au centre de la nanosphère [40]. En se limitant aux termes d'ordre 3 en x , il s'écrit :

$$\vec{E}_{dep} = -\left(1 - x^2 - i\frac{2x^3}{3}\right) \frac{\vec{p}}{3\varepsilon_0\varepsilon_m} \quad (2.60)$$

Le champ interne et la polarisabilité se déduisent aisément et respectivement des équations (2.50) jusqu'à (2.54) et de (2.55) jusqu'à (2.59), ils s'écrivent à l'ordre 3 en x comme:

$$\vec{E}_{int} = \frac{3\varepsilon_m}{3\varepsilon_m + (\varepsilon - \varepsilon_m)(1 - x^2 - i2x^3/3)} \vec{E} \quad (2.61)$$

$$\tilde{\alpha} = 3V_p \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - (\varepsilon - \varepsilon_m)x^2 - i\frac{2}{3}(\varepsilon - \varepsilon_m)x^3} \quad (2.62)$$

A l'ordre 0, c'est-à-dire pour $x \ll 1$ (autrement dit pour des dimensions de l'inclusion faibles par rapport à la longueur d'onde du champ appliqué), on retrouve les expressions du champ de dépolarisation et la polarisabilité statiques dans une sphère polarisée uniformément.

3.4 Résolution de l'équation de Laplace

Pour connaître les grandeurs optiques d'un dipôle, il faut avant tout déterminer le potentiel électrique induit dans le dipôle. Par conséquent, on va résoudre l'équation de Laplace à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère, dans laquelle on suppose que l'équation $div \vec{D} = 0$ est satisfaite (c'est-à-dire la charge totale est partout nulle), tel que \vec{D} représente le vecteur déplacement dans le milieu.

En coordonnées sphériques (r, θ, ρ) , l'équation de Laplace décrivant le potentiel Φ s'écrit:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \rho^2} = 0 \quad (2.63)$$

Etant donné la symétrie du problème, les potentiels sont indépendants de la variable azimutale ρ (**FIG. 2.3**). Les conditions de continuités de la composante tangentielle du champ électrique et de la composante normale du vecteur déplacement électrique au niveau de l'interface séparant la sphère métallique et le milieu extérieur, accompagnent cette équation.

A $r=a$, on a : $E_{\theta 1} = E_{\theta 2}$ et $D_{n1} = D_{n2}$

On rappelle que les composantes E_θ et D_n sont:

$$E_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \quad (2.64)$$

$$D_n = \varepsilon E_n = \varepsilon E_r = \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial r} \quad (2.65)$$

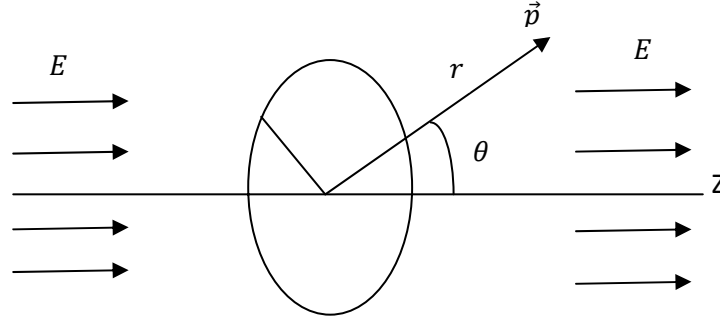


FIG. 2.3 : Sphère dans un champ électrique uniforme

Si on désigne par Φ_{int} et Φ_{ext} , respectivement les potentiels à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère, l'équation de Laplace admet comme solutions :

$$\Phi_{int} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos\theta) \quad (2.66)$$

$$\Phi_{out} = \sum_{l=0}^{\infty} (B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}) P_l(\cos\theta) \quad (2.67)$$

$P_l(x)$ est le polynôme de Legendre. Les conditions de continuité s'écrivent:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = \frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \quad (2.68)$$

$$\varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{ext}}{\partial r} \Big|_{r=a} = \varepsilon \frac{\partial \Phi_{int}}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (2.69)$$

En plus, il faut aussi imposer que loin du dipôle, le champ électrique est un champ non perturbé, autrement:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Phi_{ext} = -E r \cos\theta = -E z \quad (2.70)$$

A partir de la relation (2.70), on trouve que parmi les termes B_l non nuls, seul $B_1 = -E$. Le reste des coefficients sont calculés pour $r=a$. Lorsqu'on substitue les séries (2.66) et (2.67) dans les relations (2.68) et (2.69), ceci résulte en deux séries de fonctions de Legendre s'annulant. Puisque ils doivent diminuer pour tout θ , le coefficient de chaque fonction de Legendre doit aussi

Chapitre II : Propriétés optiques d'une sphère métallique en matrice diélectrique

s'annuler de façon séparée. A partir de ces conditions, les coefficients A_l et C_l sont calculés donnant cette série d'équations :

$$A_1 = -E + \frac{C_1}{a^3} \quad \text{et} \quad A_l = \frac{C_l}{a^{2l+1}} \quad l \neq 1$$

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} A_1 = -E - 2 \frac{C_1}{a^3} \quad \text{et} \quad \frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} l A_l = -(l+1) \frac{C_l}{a^{2l+1}} \quad l \neq 1$$

Par conséquent, on trouve :

$$\Phi_{int} = -\left(\frac{3}{\varepsilon/\varepsilon_m + 2}\right) E r \cos\theta \quad (2.71)$$

$$\Phi_{ext} = -E r \cos\theta + \left(\frac{\varepsilon/\varepsilon_m - 1}{\varepsilon/\varepsilon_m + 2}\right) E \frac{a^3}{r^2} \cos\theta \quad (2.72)$$

Le potentiel à l'extérieur de la sphère est une superposition du potentiel dû au champ appliqué et du potentiel dû au champ créé par le dipôle. Le potentiel à l'intérieur de la sphère décrit un champ électrique constant parallèle au champ appliqué, d'amplitude :

$$E_{int} = \left(\frac{3}{\varepsilon/\varepsilon_m + 2}\right) E$$

On retrouve la relation déjà posée (Eq. (2.54)). On rappelle que la densité de charge polarisée est par définition :

$$\sigma_{charge} = \vec{P} \cdot \vec{r}/r \quad (2.73)$$

Ainsi, donc:

$$\sigma_{charge} = 3\varepsilon_0\varepsilon_m \frac{(\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E \cos\theta \quad (2.74)$$

Remarque : Dans le cas statique, le potentiel en un point de position radiale r , créé par un dipôle électrique idéal possédant un moment dipolaire \vec{p} , s'écrit:

$$\Phi = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} = \frac{p \cos\theta}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^2} \quad (2.75)$$

En ne comparant que les contributions du dipôle dans les expressions dans (2.75) et (2.72), on tire l'expression du moment dipolaire:

$$p = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \left(\frac{\varepsilon/\varepsilon_m - 1}{\varepsilon/\varepsilon_m + 2}\right) E \quad (2.76)$$

Cette équation est identique à la relation $p = \varepsilon_0 \varepsilon_m \tilde{\alpha} E$ déjà posée.

3.5 Section d'extinction

Notre analyse a été restreinte à la réponse d'une sphère métallique, à un champ électrique statique uniforme ($k = 0$). Cependant on s'intéresse au problème de diffusion où le champ appliqué (incident) est une onde plane variant dans l'espace et le temps. Pour cela que nous abordons de nouveau le problème avec un léger changement dans les relations. On a supposé que la sphère se comporte comme un dipôle. Lorsqu'un dipôle de moment dipolaire \vec{p} est soumis à un champ de type $\vec{E}_0 \exp(i\vec{k}\vec{r} - i\omega t)$, il oscille avec la même fréquence que le champ appliqué. Le potentiel créé par le dipôle en un point $M(r, \theta, \varphi)$ est donné par (on omet le terme en $\exp(i\omega t)$ dans ce qui suit):

$$\Phi = \frac{p \cos \theta}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{ik}{r} \right) e^{ikr} \quad (2.77)$$

Si $k = 0$, on retrouve l'équation (2.75). Ce dipôle oscille et rayonne un champ électromagnétique dont les composantes en coordonnées sphériques pour une distance r sont:

$$E_r = -\frac{\partial \Phi}{\partial r} = \frac{p \cos \theta}{2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m r^3} (1 - ikr) e^{ikr} \quad (2.78)$$

$$E_\theta = -\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} = \frac{p \sin \theta}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m r^3} (1 - ikr + k^2 r^2) e^{ikr} \quad (2.79)$$

$$H_\phi = \frac{i\omega p \sin \theta}{4\pi r^2} (1 - ikr) e^{ikr} \quad (2.80)$$

Si on suppose que la position où l'on calcule les composantes du champ est assez lointaine par rapport au dipôle, alors $E_r = 0$ et le champ diffusé est réduit aux expressions suivantes:

$$E_s = E_\theta = \frac{k^2 p \sin \theta}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m r} e^{ikr} \quad (2.81)$$

$$H_s = H_\phi = \frac{\omega k p \sin \theta}{4\pi r} e^{ikr} \quad (2.82)$$

La puissance diffusée est par définition le flux d'énergie traversant une surface de rayon r dont l'élément surfacique selon le vecteur unitaire \vec{u}_r est donné en coordonnées sphériques par $dS = r^2 \sin \theta d\theta d\phi$. L'expression de la puissance rayonnée est par conséquent:

$$P_{dif} = \frac{1}{2} \iint \text{Re}\{\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*\} d\vec{S} = \frac{1}{2} \iint \text{Re}\{\vec{E}_s \times \vec{H}_s^*\} r^2 \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.83)$$

En injectant les relations (2.81) et (2.82), cette dernière équation devient :

$$P_{dif} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{\omega k^3 p^2 \sin^2 \theta}{(4\pi)^2 \varepsilon_0 \varepsilon_m r^2} r^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

En remplaçant l'expression du moment dipolaire en fonction de la polarisabilité (Eq. (2.55)), et après intégration, la puissance diffusée (rayonnée) est trouvée être :

$$P_{dif} = \frac{k^4}{6\pi} E^2 |\tilde{\alpha}|^2 \quad (2.84)$$

Sachant que, $E^2 = I_0$, la section efficace de diffusion s'écrit enfin:

$$\sigma_{dif} = \frac{k^4}{6\pi} |\tilde{\alpha}|^2$$

On retrouve donc dans le cadre de l'approximation dipolaire, la relation déjà posée par la théorie de Mie dans le cadre de l'approximation quasi-statique où $x \ll 1$ (cas limite). Ainsi, remplacer une sphère de faibles dimensions par rapport à la longueur d'onde par un dipôle idéal est bien justifié. Nous avons obtenu les mêmes résultats prévus par la théorie de Mie dans le cas limite. Ceci n'est pas un hasard, la justification est faite par ce qui va suivre : supposant que l'onde appliqué est polarisée selon l'axe ox , à n'importe quel instant, l'amplitude de l'onde appliqué sur la sphère est $E_0 \exp(ikx)$, cependant si $x = ka \ll 1$, alors $\exp(ika) \simeq 1$ et le champ appliqué est approximativement uniforme sur toute la région dans laquelle se trouve la sphère.

Lorsque la taille de la particule n'est pas négligeable par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente ($D > \lambda/5$), l'amplitude et la phase du champ électromagnétique incident ne peuvent pas être considérées comme uniformes sur le volume de la nanoparticule. Dans ce cas l'approximation dipolaire cesse d'être valide et il est nécessaire de prendre en compte les effets de retard dus au champ exciteur ainsi que les termes multipolaires dans le calcul des sections efficaces. Contrairement au cas des petites nanoparticules où l'absorption prédomine, nous verrons que pour les nanoparticules plus grosses la diffusion n'est plus négligeable.

4. RPS dans l'approximation quasi-statique

Dans l'approximation quasi-statique dipolaire, où les dimensions de la sphère sont inférieures à la longueur d'onde, les sections efficaces d'extinction et de diffusion s'expriment à l'ordre 0 en x selon les théorèmes optiques (Eq. (2.46), Eq. (2.47) et Eq. (2.48)), selon:

$$\sigma_{ext} = 3V_P \varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{3\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad (2.85)$$

$$\sigma_{dif} = (3V_P)^2 \varepsilon_m^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad (2.86)$$

on retrouve la dépendance de ω^4 de σ_{dif} , caractéristique de la diffusion Rayleigh de particules nanométriques.

Pour une même nanosphère, le rapport des sections efficaces de diffusion et d'extinction est proportionnel au volume V_P :

$$\frac{\sigma_{dif}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V_P}{\lambda^3}$$

Ainsi, pour $x \ll 1$, l'extinction est largement dominée par l'absorption et nous avons :

$$\sigma_{abs} \approx \sigma_{ext}$$

Dans cette approximation, la réponse optique d'une nanosphère métallique présente une seule résonance dont la position spectrale est indépendante de sa taille (Eq. (2.85)). L'amplitude de la section efficace d'extinction de la nanosphère est proportionnelle à son volume. Elle dépend bien entendu des fonctions diélectriques du métal et du milieu environnant, ainsi que de la longueur d'onde du rayonnement incident. Pour des valeurs faibles ou lentement variables de la partie imaginaire de la fonction diélectrique du métal, le dénominateur de cette expression passe par un minimum lorsque :

$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m \quad (2.87)$$

Dans ce cas ε_2 prend une valeur faible. Pour la longueur d'onde satisfaisant cette égalité, La résonance plasmon de surface se produit, autrement dit lorsque les conditions de cette résonance de l'interaction entre la lumière et la nanoparticule sont remplies, la combinaison est optimale entre les forces électriques exercées sur le nuage électronique (dues au champ électrique appliqué et au rappel de la carcasse).

Donc selon la relation (Eq. (2.85)), l'exaltation du champ à l'intérieur de la nanosphère métallique est susceptible d'être résonante à condition qu'il existe une pulsation Ω_R (appelée fréquence de Fröhlich) qui minimise le module du dénominateur $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$. Cette condition peut être satisfaite par les métaux où $\varepsilon < 0$ dans le domaine optique. La condition de résonance pour s'écrire :

$$\varepsilon_1(\Omega_R) + 2\varepsilon_m = 0$$

En remplaçant $\varepsilon_1(\Omega_R) = -2\varepsilon_m$ dans l'équation (1.24), on trouve que:

$$-2\varepsilon_m = \varepsilon_{DC} - \frac{\omega_p^2}{\Omega^2} \quad \Rightarrow \quad E_R = \hbar\Omega_R = \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_{DC} + 2\varepsilon_m}}$$

Nous avons négligé le terme dépendant de la fréquence dans la contribution interbandes, nous obtenons l'expression simplifiée:

$$E_R = \hbar\Omega_R \approx \frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_{DC} + 2\varepsilon_m}} \quad (2.88)$$

Selon les paramètres du modèle de Drude dans le tableau 1.2, le phénomène de résonance plasmon de surface se manifeste autour de $E_R \approx 3 \text{ eV}$ pour l'argent et $E_R \approx 2.3 \text{ eV}$ pour l'or.

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, la position de la RPS ne dépend pas du diamètre de la nanoparticule, par ailleurs, l'équation (2.88) contient la dépendance de E_R vis-à-vis de ε_m .

Il faut noter que la condition de résonance $\varepsilon_1(\Omega_R) + 2\varepsilon_m = 0$ n'est valable que dans le cas où la forme de l'inclusion est sphérique.

5. Effets de la fonction diélectrique, de la taille, de l'environnement sur la réponse optique

Connaissant les expressions des sections d'extinction, d'absorption et de diffusion grâce à la théorie de Mie, nous allons montrer l'influence de l'environnement, de la taille et de la fonction diélectrique du métal sur la réponse optique d'une nano inclusion métallique. La théorie exacte de Mie étant valable que pour une forme sphérique, nous nous contentons de cette forme afin de présenter une étude générale sur les propriétés optiques en fonction des différents paramètres.

Nous avons omis de prendre les formules du cas limite (quasi statique) afin d'avoir un champ d'études plus large et surtout pour permettre de bien poser par la suite les hypothèses nécessaires à la suite du formalisme numérique.

Dans cette partie, nous passons en revue certaines propriétés optiques remarquables de la résonance plasmon d'une nano inclusion sphérique d'or et nous discutons les processus physiques à l'origine. Nos calculs numériques sont effectués à partir d'un programme [41] écrit en langage Fortran faisant appel aux formules (Eqs. (2.33), (2.34)).

Considérons donc une inclusion sphérique en or de diamètre $D= 20\text{nm}$, décrite par le modèle de Drude (Eq. (1.39)), avec le paramètre de surface choisi égal à $g=0.25$. Le choix de la valeur de g est basé sur certains travaux expérimentaux [44], dans lesquels la valeur g est comprise entre 0.25 et 0.33, pour un diamètre $D=20\text{nm}$ afin corroborer avec la largeur expérimentale de la RPS d'une sphère individuelle. L'indice de réfraction du milieu hôte est choisi égal à $n_m = 1.5$, soit une valeur approchée du verre usuel ou silice, par conséquent sa permittivité relative est $\varepsilon_m = 2.25$.

En premier lieu, on trace sur la **figure 2.4.a**, le facteur d'extinction efficace, facteur sans dimensions (extinction efficiency factor) en fonction de l'énergie photonique ($E = \hbar\omega$). On note que la forme du spectre selon le modèle de Drude est de type gaussien. Cette courbe montre l'apparition d'un seul mode de résonance, on y introduit donc, les grandeurs suivantes, l'énergie de résonance E_R , Γ et $\Gamma_{1/2}$ respectivement pleine largeur à mi-hauteur et demi largeur de la RPS, on rappelle que cette largeur est différente de celle correspondante au temps d'amortissement.

La résonance se produit pour $E_R = 2.37eV$, c'est-à-dire pour une longueur d'onde égale à environ 520nm. L'estimation de E_R selon l'approximation dipolaire ($E_R \approx 2.38 eV$) est en bon accord avec les valeurs déterminées graphiquement à partir de la théorie de Mie. La pleine largeur à mi hauteur est égale à $\Gamma = 205meV$.

On trace ensuite, sur la **figure 2.4.b**, les trois sections d'extinction, d'absorption et de diffusion (en unité nm^2) pour la même nanosphère. On voit que l'absorption est presque égale à l'extinction, la diffusion est très négligeable, ceci concorde bien avec les prédictions de l'approximation dipolaire.

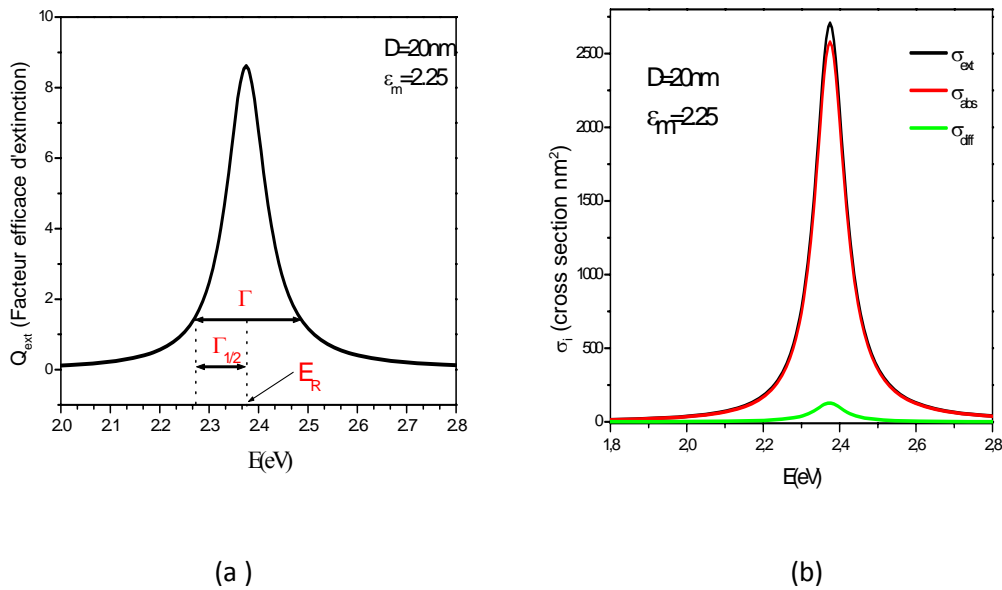


FIG. 2.4 : cas de nanosphère de diamètre $D=20nm$, placé dans une matrice de permittivité $\epsilon_m = 2.25$, décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$, (Eq. (1.39))).

- (a) Facteur efficace d'extinction calculé à partir de la théorie de Mie. La résonance se produit à environ $2.37eV$.
- (b) Spectres optiques d'extinction (en trait noir), d'absorption (en trait rouge) et de diffusion (en trait vert) calculées à partir de la théorie de Mie.

Pour voir l'effet des dimensions sur les spectres optiques, on porte sur la **figure 2.5**, les facteurs efficaces d'extinction et d'absorption pour deux diamètres différents. En premier lieu, on note le décalage de la RPS vers le rouge (redshifted) lorsque le diamètre augmente. Ensuite on observe pour un diamètre égal à 20nm, que la diffusion est presque nulle et l'extinction est dominée par l'absorption. Cependant lorsque $D=60\text{nm}$, l'absorption diminue et la diffusion augmente (elle est même supérieure à l'absorption). Ce qui signifie que plus la taille de la particule diminue plus l'absorption est dominante et plus elle augmente plus la diffusion devient dominante.

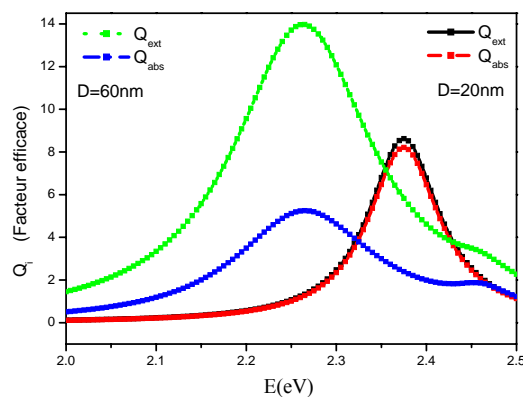


FIG. 2.5 : Spectres d'extinction et d'absorption pour deux diamètres, 20nm et 60nm, la nanoparticule en or. $\epsilon_m = 2.25$. Pour $D=20\text{nm}$, les sections d'extinction (trait noir), d'absorption (trait rouge) et pour $D=60\text{nm}$, l'extinction (trait vert) et l'absorption (trait bleu), sont calculées à partir de la théorie de Mie à partir du modèle de Drude ($g=0.25$).

5.1 Effet du paramètre de Surface

L'effet du paramètre g sur le spectre d'extinction est donné sur la **figure 2.6**. Dans le cas de l'or massif, et pour un diamètre égal à 20nm, l'ajout du paramètre g à la fonction diélectrique n'a aucun effet apparent sur la position de la RPS. Par contre ce terme est responsable de l'élargissement de la RPS. La variation de la largeur de l'amortissement est une conséquence de la dépendance en taille D . L'effet du terme correctif, sur le spectre d'extinction est apparemment d'élargir la résonance de plasmon et corollairement d'abaisser son amplitude, essentiellement quand D est faible. On note cependant que ceci est une simple modélisation numérique, qui nous donne une idée générale sur le comportement physique de l'objet étudié, seule une confrontation avec l'expérience pourrait trancher sur l'exactitude des conclusions trouvées, surtout à l'échelle nanométrique.

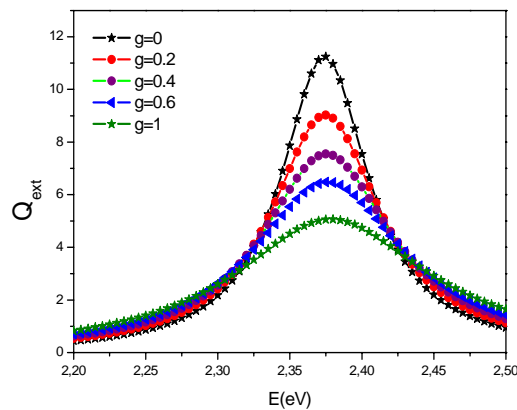


FIG. 2.6 : Effet du paramètre correctif g sur l'allure et la position du spectre d'extinction d'une nanosphère en or, de diamètre $D=20\text{nm}$ et placée dans une matrice de permittivité égale à 2.25.

5.2 Effet du modèle décrivant la fonction diélectrique du métal

Nous utilisons comme illustration, le modèle de Drude Lorentz donné par l'équation (1.42) pour décrire la permittivité de l'inclusion sphérique en Or, de diamètre $D=20\text{nm}$ et placée dans une matrice hôte de permittivité $\epsilon_m = 2.25$.

On représente sur la **figure 2.7**, les différents facteurs efficaces optiques (extinction, absorption, diffusion) à partir de la théorie de Mie. On observe une différence entre l'aspect décrit par le modèle de Drude et celui de Drude Lorentz où la contribution interbandes dans le tracé des courbes est très apparente. La forte dispersion de la fonction diélectrique interbandes au voisinage de E_R est à l'origine de l'asymétrie observée sur ces spectres. Autrement dit les variations non négligeables de ϵ_2^{IB} au voisinage de la RPS sont la raison de l'allure de la RPS essentiellement pour l'Au. Plus tard, nous verrons que dans le cas du métal Ag, l'allure reste pratiquement gaussienne quelque soit le modèle utilisé car la bande inférieure de la contribution interbandes est située assez loin de la RPS.

Les maximums obtenus dans les différents spectres, réalisées à partir du modèle de Drude Lorentz sont inférieurs à ceux obtenus dans le cas du modèle de Drude qui tient compte du terme correctif $g=0.25$, où on a remarqué qu'il a tendance à diminuer la largeur de la résonance et à augmenter son maximum, ce qui explique cette différence. Les spectres d'absorption et d'extinction sont égaux, la diffusion étant très faible et négligeable devant l'absorption optique. La fréquence de résonance dans ce cas se situe à environ $E_R = 2.31\text{eV}$ ($\lambda = 535\text{nm}$). Elle est légèrement inférieure à celle estimée dans le cas de l'utilisation du modèle de Drude où $E_R = 2.37\text{eV}$ ($\lambda = 520\text{nm}$). La pleine largeur à mi-hauteur de la RPS est d'environ $\Gamma = 400\text{meV}$.

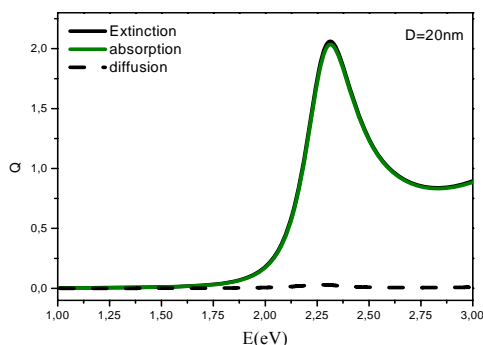


FIG. 2.7: Spectres optiques d'une nanosphère en or, La fonction diélectrique de la nanosphère est décrite par le modèle de Drude Lorentz (Eq. (1.42)). On note l'allure Lorentzienne des spectres, qui est due à la contribution interbandes dans la région supérieure à 2.5eV. La diffusion est de valeur très négligeable par rapport à l'absorption. $D=20nm$, $\epsilon_m = 2.25$.

Nous augmentons le diamètre de la sphère à $D = 80nm$ et nous présentons les trois spectres qui lui sont associés dans la **figure 2.8.a** On observe comme prévu, un décalage de la RPS vers le proche infrarouge et une élévation de l'extinction. On note l'augmentation de la diffusion et on constate qu'elle est légèrement supérieure à l'absorption. Donc selon la théorie de Mie, plus le diamètre de la sphère augmente, plus la diffusion augmente. Pour permettre la comparaison, sur la **figure 2.8.b**, nous traçons les facteurs efficaces de diffusion et d'absorption pour la même particule métallique en or pour deux diamètres différents $D = 40nm$ et $D = 80nm$. On note en premier lieu que pour $D = 40nm$, la diffusion est toujours négligeable. Cependant pour $D = 80nm$, la diffusion et l'absorption sont comparables.

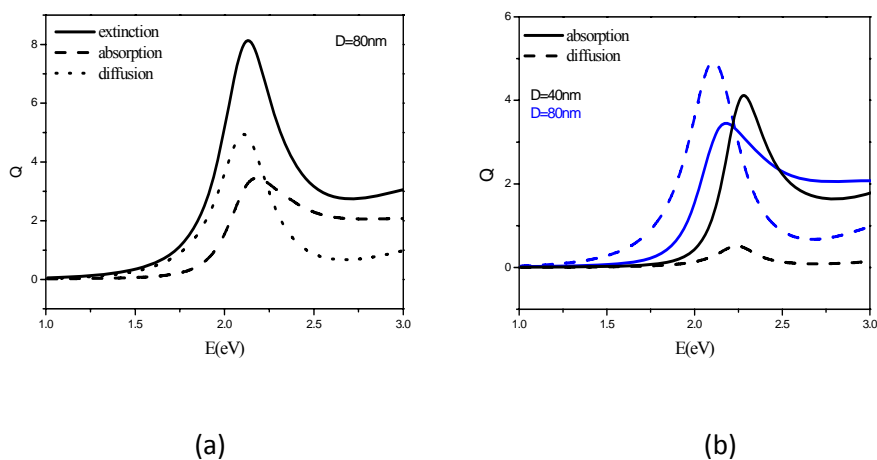


FIG. 2.8 : (a) Idem que la FIG. 2.7 avec $D=80nm$. La diffusion est supérieure à l'absorption. (b) Spectres de diffusion et d'absorption pour deux diamètres 40nm et 80nm.

5.3 Rôle de la matrice extérieure

On reporte sur les **figures 2.9**, le facteur d'absorption en fonction de l'énergie photonique pour différents types de matrice. Ces figures donnent l'évolution de la RPS en fonction de ϵ_m . On constate l'effet de l'environnement selon qu'on prend un milieu d'indice égal à 1 (ce qui correspond au vide ou l'air) ou 1.5 (ce qui correspond à la silice). Quand l'indice de matrice hôte augmente, la position spectrale de la RPS se déplace vers le proche infrarouge et son amplitude augmente. La variation de la fréquence de la RPS avec l'indice du milieu est donnée dans la **figure 2.10**, le décalage observé est assez significatif. Certains travaux [49] prédisent l'augmentation de la valeur de l'indice environnant avec la chaleur provoquée par le laser (qui est la source de l'excitation), cette augmentation d'indice est la raison du déplacement de la RPS vers le rouge (Eq. (2.88)).

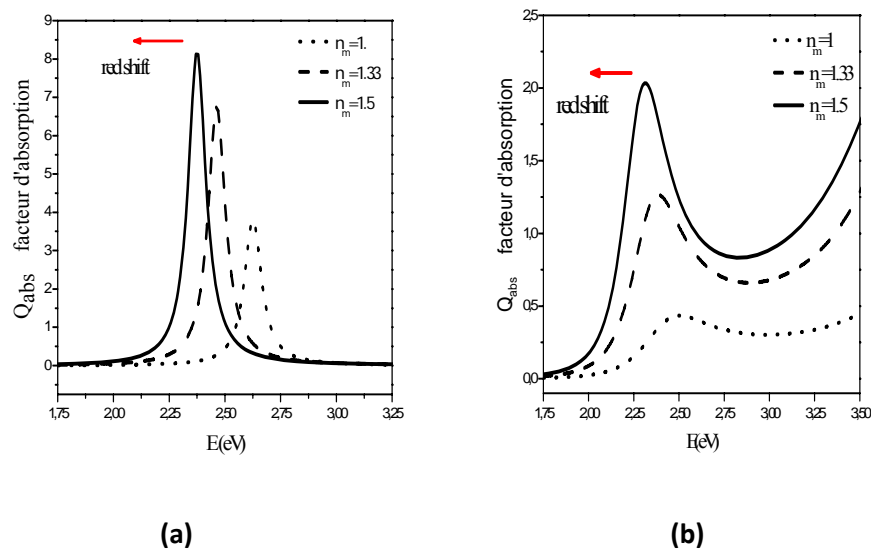


FIG. 2.9 : Spectre d'absorption d'une nanosphère en or, $D=20\text{nm}$, pour trois milieux (l'air : $n_m = 1$, l'eau : $n_m = 1.33$ et le verre : $n_m = 1.5$). Le facteur efficace d'absorption est calculé à partir de la théorie de Mie. La fonction diélectrique de l'or est décrite par le modèle de Drude avec $g=0.25$ (a) et par le modèle de Drude Lorentz (b).

Eventuellement, on pourrait expliquer l'effet de la matrice hôte par le fait que lorsque ϵ_m augmente, l'écrantage de l'interaction électron-électron au voisinage de l'interface devient plus important et la densité électronique pénètre de plus en plus dans la matrice conduisant ainsi à un effet de Spill-Out plus important. Par conséquent, la résonance optique prédite par la théorie de Mie se déplace vers le rouge et ce déplacement devient de plus en plus important au fur et à mesure que la taille (D) diminue.

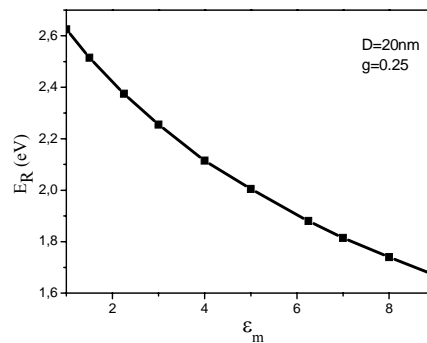


FIG. 2.10 : L'évolution de fréquence de la RPS en fonction de ϵ_m pour une nanosphère en or, $D=20\text{nm}$, la fonction diélectrique de Au est décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$).

5.4 Effet de la taille

La figure 2.11.a présente l'évolution du spectre d'absorption en fonction du diamètre D , calculé à partir de la théorie de Mie, pour une nano sphère en or décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$) et insérée dans une matrice hôte en verre. La RPS se déplace d'une façon significative vers le rouge quand D augmente. Pour $D>40\text{nm}$, la RPS s'élargit. Cet élargissement additionnel est dû à l'amortissement radiatif de la résonance plasmon de surface. Pour des particules suffisamment volumineuses, l'amortissement radiatif domine l'amortissement intrabande et interbandes et devient la principale source de décohérence de la RPS.

Selon ces courbes le facteur d'absorption augmente pour D compris entre 5nm et 60nm , puis il diminue pour $D>60\text{nm}$. Un deuxième mode de plasmon apparaît pour $D>90\text{nm}$. La théorie de Mie prédit donc l'apparition de deux modes de résonance pour des grandes valeurs du diamètre, l'un en proche infrarouge et l'autre au bleu, c'est le mode quadripolaire.

Une baisse dans l'absorption est observée à partir de 40nm et donc une augmentation de la diffusion. Tous ces résultats correspondent à ce que nous avons déjà cité au début du chapitre et concordent aussi avec les prédictions trouvées dans [45] à partir de l'approximation dipolaire discrète.

La même évolution est donnée la **figure 2.11.b**, pour le modèle de Drude Lorentz. Il intéressant de voir la diminution de l'absorption n'apparaît qu'à partir d'un diamètre supérieur à 60nm , or dans la **figure 2.11.a**, ceci se produit à partir d'un diamètre supérieure à 40nm . La puissance absorbée est plus intense dans le cas du modèle de Drude et le mode quadripolaire n'est pas apparent encore apparent pour un diamètre de 80nm . Ceci montre que l'interprétation des spectres optiques

essentiellement la position de la RPS dépend fortement du modèle attribué à la fonction diélectrique (autrement du facteur g).

Sur la **figure 2.12**, l'évolution de la fréquence de la RPS en fonction du diamètre D est donnée, on observe un décalage significatif non linéaire de valeur d'environ 74nm pour une variation entre 10nm et 100nm (décalage relatif de 0.82). Ce décalage est bien observable même pour des diamètres inférieurs à 20nm.

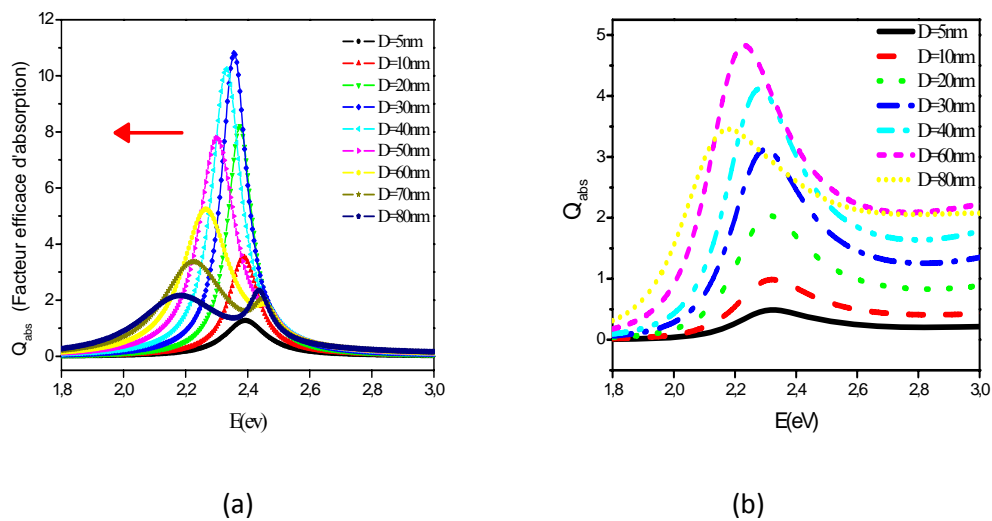


FIG. 2.11 : Spectre d'absorption pour différentes valeurs du diamètre d'une nanosphère en or dont la permittivité est décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$) (a) et par le modèle de Drude Lorentz (b). $\epsilon_m = 2.25$

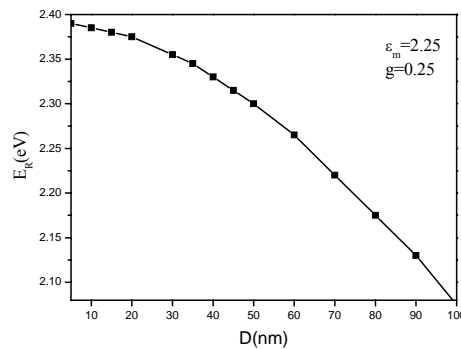


FIG. 2.12 : Evolution de la fréquence de la RPS en fonction du diamètre de la sphère, la permittivité est décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$).

5.5 Effet de la forme de l'inclusion

En réalité, les nanoparticules synthétisées chimiquement [46] ne sont pas parfaitement sphériques. Nous avons vu que la réponse optique pour des inclusions sphériques peut être obtenue

à partir de la théorie exacte de Mie. Cependant dans le cas comme les sphéroïdes et les cylindres, la résolution théorique est difficile voire impossible. La réponse optique peut être calculée analytiquement dans l'approximation quasi-statique si l'objet présente une symétrie suffisante. La formule analytique qui existe, connue sous le nom de théorie de Gans [47], est basée sur les théorèmes optiques (Eq. (2.46) à (2.48)), où les sections optiques sont déterminées à partir de la polarisabilité de l'inclusion sphéroïde.

Pour cela on présente les résultats de la théorie de Gans qui traite l'équation de Laplace dans le cas quasi-statique, pour une forme sphéroïdale. On considère un sphéroïde défini par ses demi axes a , b et c ($a > b > c$ et $a \ll \lambda$). Dans le cas où deux axes sont identiques, on discerne deux types: le prolate et l'oblate (**figure 2.13**). Le prolate ($c > b = a$) prend la forme d'un ballon de rugby et l'oblate ($a > b = c$) prend la forme d'une soucoupe.

Le résultat de la résolution de l'équation de Laplace [37] stipule que la polarisabilité d'un sphéroïde selon l'axe de l'application du champ extérieur, s'exprime comme:

$$\tilde{\alpha}_i = 4\pi abc \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3\mathcal{L}_i(\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (2.89)$$

où \mathcal{L}_i est un facteur géométrique ou facteur de dépolarisation lié à la forme de la nanoparticule, il prend une forme intégrale pour un ellipsoïde quelconque.

D'une manière générale ces facteurs \mathcal{L}_i respectent la règle de la somme : $\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 + \mathcal{L}_3 = 1$

L'anisotropie présente dans la forme de l'ellipsoïde est la raison pour laquelle la polarisabilité est différente selon les trois axes principaux. Selon le théorème optique (Eq. (2.47)), la section d'extinction est :

$$\sigma_{ext}^i = \frac{2\pi V_P \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda \mathcal{L}_i^2} \frac{\varepsilon_2}{\left(\varepsilon_1 + \frac{1 - \mathcal{L}_i}{\mathcal{L}_i} \varepsilon_m\right)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad (2.90)$$

Pour une sphère $\mathcal{L}_i = 1/3$ pour chaque axe. L'égalité des deux axes $b = c$ implique l'égalité des polarisabilités relatives à ces deux axes : $\mathcal{L}_2 = \mathcal{L}_3$.

Pour un sphéroïde prolate :

$$\mathcal{L}_{1prolate} = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[-1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) \right] \quad (2.91)$$

Pour un sphéroïde oblate :

$$\mathcal{L}_{1oblate} = \frac{1}{2e^2} \sqrt{\frac{1 - e^2}{e^2}} \left[\frac{\pi}{2} - \arctan \left(\sqrt{\frac{1 - e^2}{e^2}} \right) \right] - \frac{1 - e^2}{2e^2} \quad (2.92)$$

$$e^2 = 1 - \tilde{\eta}^2$$

$$\tilde{\eta} = \frac{a}{c}$$

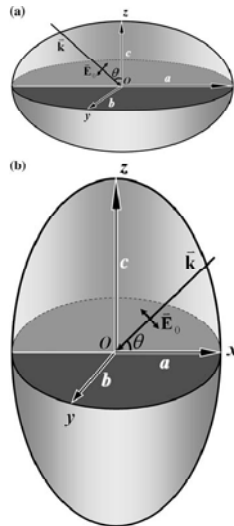


FIG. 2.13 : Oblate (en haut) et prolate (en bas)

Une configuration plus réaliste est lorsque l'ellipsoïde est arbitrairement orienté par rapport au champ extérieur, dans ce cas la section d'extinction moyenne est une moyenne des trois sections d'extinction selon les trois axes :

$$\langle \sigma_{ext} \rangle = \frac{\sigma_{ext}^x + \sigma_{ext}^y + \sigma_{ext}^z}{3} \quad (2.93)$$

Dans la théorie de Gans, l'extinction dominée par l'absorption est indépendante des dimensions réelles et absolues. La dépendance est introduite à travers les facteurs de forme ou facteurs de dépolarisation relatifs aux trois dimensions de la particule. Pour le cas des sphéroïdes, ceci se réduit uniquement à deux facteurs, puisque la particule présente une symétrie de rotation autour de l'axe oz.

Nous traçons sur les **figures 2.14**, l'évolution de la section d'extinction pour une nanoparticule prolate dont le volume est équivalent à celui d'une nanosphère de diamètre $D=20\text{nm}$. Tout d'abord, du fait de l'anisotropie du sphéroïde, il existe deux modes distincts placés de part et d'autre de l'énergie de résonance E_R d'une sphère de même volume. Le mode longitudinal selon l'axe long (oz) résonne à une énergie $E_R^c < E_R$ et le mode transverse selon l'axe court (ox) ou l'axe (oy) résonne à une énergie $E_R^a > E_R$.

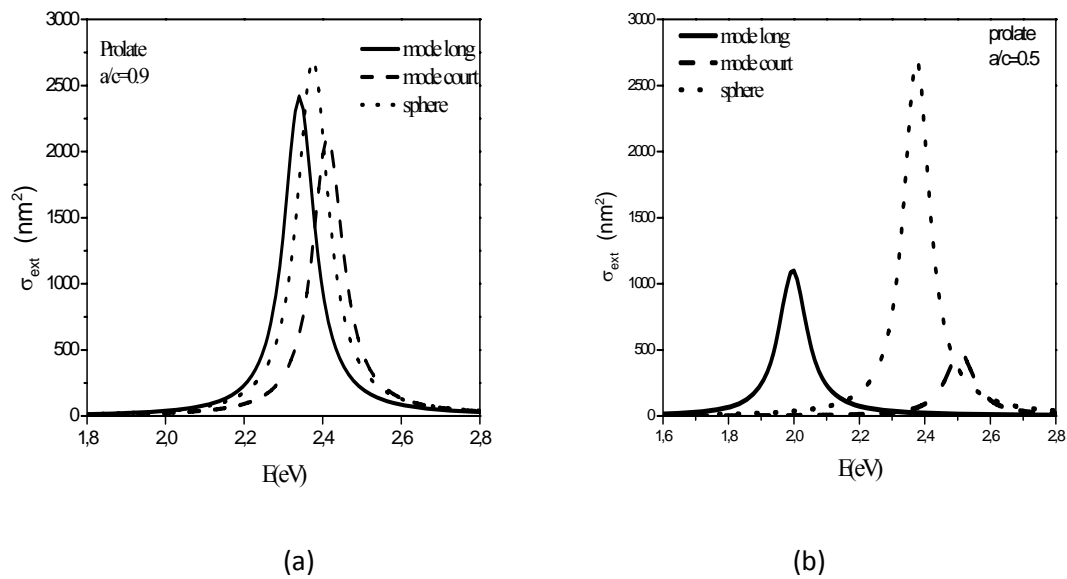


FIG. 2.14 : Spectre d’extinction d’un prolata, placé dans une matrice hôte de permittivité 2.25 et dont la fonction diélectrique est décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$). Le volume du prolata est égal au volume d’une sphère de diamètre $D=20\text{nm}$. $\tilde{\eta} = 0.9$ (a) et $\tilde{\eta} = 0.5$ (b)

L’étude analytique de la réponse optique des inclusions de formes quelconques présentent beaucoup de difficultés. Par conséquent comme première approximation, la théorie de Gans donnant la polarisabilité des sphéroïdes surtout de forme prolata, est couramment appliquée dans le cadre de l’approximation quasi-statique pour caractériser les propriétés optiques des nanocylindres métalliques utilisés dans la thérapie du cancer [48-51]. Nous verrons plus loin, grâce à la modélisation numérique que les spectres des prolates et cylindres sont assez différents.

6. Conclusion

Nous avons vu que la propriété intéressante des métaux à l’échelle nanométrique est la présence de plasmons localisés. Ces résonances sont dues à des oscillations collectives des électrons de conduction en réponse à une onde électromagnétique dans la bande optique, qui provoque une forte polarisation de la particule. La fréquence de la résonance plasmon dépend de plusieurs facteurs :

- la nature du métal à travers sa fonction diélectrique (permittivité),
- sa taille,
- sa forme,
- l’environnement où il est inséré,
- l’état de sa surface.

Chapitre II : Propriétés optiques d'une sphère métallique en matrice diélectrique

Bien que la théorie de Mie soit exacte, elle n'est cependant valable que pour la diffusion de l'onde lumineuse, par une seule sphère ou un ensemble de sphères isolées (sans interaction mutuelles), autrement de faibles fractions. Il est par conséquent nécessaire de trouver d'autres outils mathématiques et numériques afin d'étudier les propriétés optiques de particules de géométries différentes et à des fractions élevées.

Souvent, les travaux qui traitent les propriétés optiques d'une distribution de sphères métalliques, font référence à une méthode numérique, appelée T-matrice, récemment développée. L'algorithme de la T-matrice [41, 42] est considéré comme une extension de la théorie de Mie dans le cas d'un ensemble de particules sphériques. Les particules simulées pourront atteindre une centaine de longueurs d'onde de diamètre, ce qui fait de cette méthode une des méthodes capable de simuler les particules les plus grosses [43].

Chapitre 3

Chapitre 3

Modélisation de la fonction diélectrique de matériaux composites

1. Introduction

Comme cité précédemment, la détermination de la réponse optique est représentée par l'évolution de la fonction diélectrique effective du composite issu d'un mélange de substances homogènes, en fonction de la fréquence de l'onde lumineuse incidente.

Maintenant nous devons poser deux questions : Est-ce que une structure périodique ou non (comme illustration, nous donnons un exemple sur la figure **3.1**) avec des cellules unitaires de dimensions sub-longueur d'onde est elle équivalente à un milieu homogène effectif? La réponse à une telle question est le point clé pour l'homogénéisation des particules artificielles et la théorie du milieu effectif. Dans ces composites souvent appelés métamatériaux, les inclusions artificielles de taille sub-longueur d'onde remplacent les atomes et les molécules des matériaux conventionnels. Puisque l'échelle de ces inclusions est beaucoup plus petite que la longueur d'onde, une description homogénéisée dans le microscope est valide [52,53]. Dans le cadre de l'homogénéisation, les champs électromagnétiques macroscopiques sont déterminés en moyennant les champs locaux. A partir des champs moyens, la fonction diélectrique (et la perméabilité) ramenées à une moyenne sont ainsi définies.

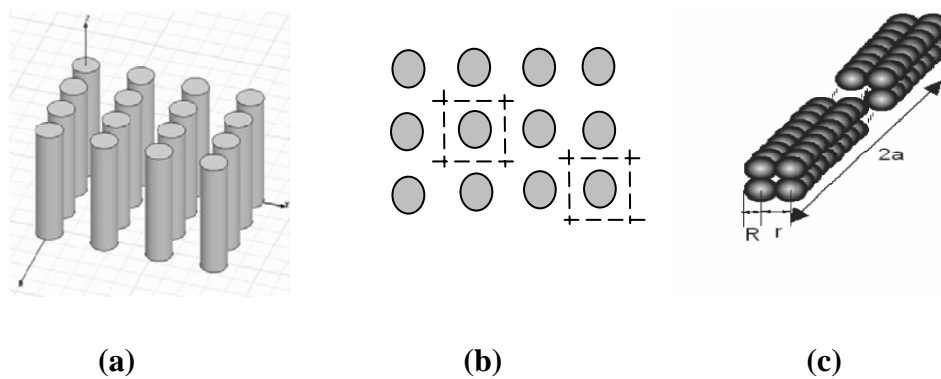


FIG. 3.1 : Matériau composite avec inclusions cylindriques (a), inclusions cylindriques vues d'en haut (b). Chaîne de sphères simulant un stick long (c)

L'étude du transport d'une onde électromagnétique dans les systèmes hétérogènes est devenue un sujet majeur depuis plusieurs décennies et ceci dans le but de concevoir de nouveaux matériaux composites appropriés à une fonctionnalité spécifique. La propagation d'une onde électromagnétique dans une hétéro-structure est généralement compliquée à décrire théoriquement, ceci est dû à la nature des fluctuations spatiales locales associées aux inhomogénéités.

Différents modèles ont été proposés dans la littérature depuis le début de l'électromagnétisme moderne. Dans la plus part de ces modèles, l'étude des propriétés de polarisation a été basée sur une approche quasi-statique, c'est-à-dire caractérisée par l'interaction d'un champ de *grande longueur d'onde* avec le matériau composite. Ainsi, dans le cadre d'une description grande longueur d'onde, la notion de milieu effectif permet de décrire la réponse diélectrique de l'hétéro-structure par une moyenne définie sur un volume représentatif du matériau.

La notion de fonction diélectrique effective est introduite ici pour décrire d'un point de vue macroscopique, les propriétés d'un milieu hétérogène constitué de plusieurs matériaux. Une telle modélisation nécessite que la taille des inclusion réparties dans la matrice diélectrique soit petite par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente de sorte que les approximations quasi statique et dipolaire soient applicables.

De nombreux travaux ont été réalisés dans le cadre des lois des mélanges visant à exprimer la fonction diélectrique effective d'un milieu hétérogène en fonction des permittivités et des fractions volumiques des constituants.

Ainsi les lois de Maxwell-Garnett (MG) [54] ou de Bruggemann (BG) [55] ont été proposées pour trouver un support théorique en termes de premiers principes manquant dans des lois de

mélange. D'autres méthodes sont apparues en parallèle donnant non pas la fonction diélectrique effective mais les bornes d'intervalles dans lequel ses valeurs sont autorisées.

Les théories du milieu effectif (EMT), ont été développées à partir de l'électrodynamique basée sur les notions de champ local et moyen [56,57]. Elles apparaissent dans plusieurs domaines de la physique. Apparaissant superficiellement différentes, elles sont souvent mathématiquement équivalentes. Ces lois ne tiennent pas compte des interactions des inclusions entre elles et entre les inclusions et la matrice.

Plus récemment sont apparues les méthodes de l'électromagnétisme numérique, on cite les plus populaires, la méthode des éléments finis (FEM) [58] et la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [59]. D'un point de vue de transport électromagnétique, ce type de modélisation dépend fortement du rapport entre la taille des inclusions et la longueur d'onde. Comme cité précédemment, l'hypothèse « idéale » est de considérer que cette taille typique est beaucoup plus petite que la longueur d'onde. La permittivité effective est alors celle d'un matériau homogène qui se comporte de façon identique en matériau hétérogène réel d'un point de vue transport de l'onde.

L'objectif de ce qui suit est de rappeler les concepts de base essentiels à l'analyse des propriétés de matériaux composites. Nous présentons en premier lieu, le principe de polarisation électrique qui sous entend le principe de base de l'étude suivante: la fonction diélectrique. En seconde partie, nous donnerons quelques théories des milieux effectifs utilisées plus tard comme moyens de comparaison avec les résultats numériques obtenus à partir de la FEM.

2. Phénomène de Polarisation

Les phénomènes de propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu possédant les propriétés électriques (caractérisées par la permittivité ϵ) et magnétiques (caractérisées par la perméabilité μ) peuvent être étudiés dans le cadre de l'électrodynamique classique. Selon la théorie de la réponse linéaire, lorsqu'un matériau donné est soumis à un champ électrique, l'induction électrique résultante est reliée à ce champ par une relation linéaire proportionnelle à ϵ , de façon analogue, s'il est soumis à un champ magnétique, l'induction magnétique résultante est reliée à ce champ par une relation linéaire proportionnelle à μ . Généralement, ces deux grandeurs sont des complexes, dont la partie réelle caractérise la capacité du matériau à stocker l'énergie, et la partie imaginaire caractérise la dissipation de cette énergie.

La polarisation est définie comme la réponse du matériau à l'application d'un champ extérieur (**FIG. 3.2**). Cette réponse est caractérisée par une redistribution des charges et une réorientation des dipôles internes. Il existe 5 types de polarisations :

* **Polarisation électronique:** elle est due à l'oscillation du barycentre du nuage des charges électroniques par rapport au noyau de l'atome sous l'influence du champ électrique. Ces oscillations ont lieu à des fréquences très élevées comprises entre 10^{15} et $10^{16} Hz$. Elle existe dans tous les matériaux sans exception. La déformation de l'orbite qui l'accompagne est élastique, c'est-à-dire que le travail n'est pas converti en chaleur mais stocké dans le champ électrique. La polarisation électronique et les dipôles induits disparaissent quand le champ est supprimé.

* **Polarisation atomique (ou ionique):** elle se produit lorsque les noyaux se déplacent les uns par rapport aux autres. Elle est effective pour les fréquences de l'ordre $10^{13} Hz$ (domaine de l'infrarouge).

* **Polarisation dipolaire (d'orientation):** elle concerne les molécules possédant un moment dipolaire permanent, la structure de ces molécules étant asymétrique. Ce type de polarisation est observé pour les fréquences radio.

* **Polarisation macroscopique ou inter faciale** appelée aussi polarisation de la charge spatiale: elle est due au déplacement limité (le mouvement des charges est limité à cause des états énergétiques de capture ou des barrières de potentiel) et à l'accumulation de charges libres aux interfaces entre des milieux différents.

* **Polarisation spontanée:** elle apparaît dans des milieux caractérisés par la présence de domaines comportant des particules polarisées de manière identique. Les domaines désordonnés au début s'orientant à l'application d'un champ extérieur d'où l'apparition de la polarisation spontanée qui a tendance à augmenter la permittivité du matériau.

La polarisation, autrement toute mobilité de porteurs de charge induit des pertes diélectriques. Tous les phénomènes dans les matériaux soumis à un champ électrique dépendent de la fréquence du champ, de la température et de la structure du matériau. Si le matériau est soumis à un champ de fréquences variables, ces polarisations apparaissent dans des domaines spacieux bien séparés. A basses fréquences, toutes les charges suivent les variations du champ. Lorsqu'on augmente la fréquence, les charges les plus liées ne peuvent plus suivre ces variations, ce retard est la raison des pertes dans le matériau qui sont représentées dans la partie imaginaire de la permittivité.

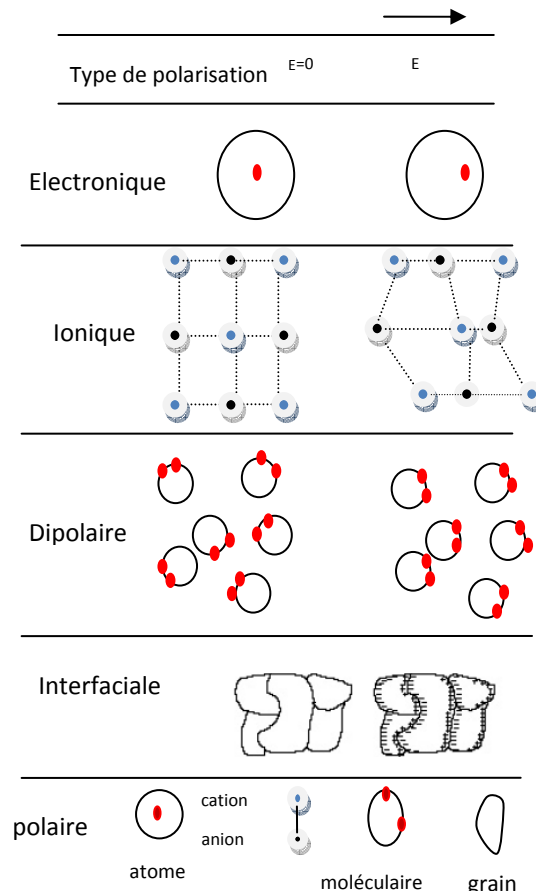


FIG. 3.2 : Représentation schématique des polarisations.

3. Approche quasi-statique

Lorsqu'on considère la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu hétérogène, plusieurs échelles d'espace sont importantes : premièrement la longueur d'onde de l'onde propagatrice, puis la taille typique des inclusions, ensuite la longueur d'atténuation ou épaisseur de peau δ , et le libre parcours moyen d'absorption $l_a = 1/N_{inc}\sigma_{abs}$ où σ_{abs} représente la section efficace d'absorption et N_{inc} , la densité volumique des inclusions diffusantes. Dans l'hypothèse quasi-statique (grande longueur d'onde) tout se passe comme si l'onde se propageait dans le milieu sans percevoir les détails intimes du désordre spatial. Le milieu est ainsi apparenté à un milieu homogène caractérisé par une permittivité effective si les conditions suivantes sont satisfaites:

$$|kd| \ll 1$$

$$|k_i d| \ll 1 \quad i = 1, 2, \dots$$

k étant le vecteur d'onde dans le milieu et d définit la taille typique du désordre, $k_i = (\epsilon_i \mu_i)^{1/2} \omega / c$ représentent le vecteur d'onde associé à la phase (i) de permittivité ϵ_i et de perméabilité μ_i .

En raison des restrictions quasi-statiques, les pertes de dispersion ne sont pas incluses dans la permittivité effective, sont prises en considération, les pertes par absorption. Si les constituants ou phases du composite sont avec pertes, la permittivité effective est une grandeur complexe.

4. Lois des mélanges

4.1 Approche du milieu effectif par la notion de champ interne

Dans cette théorie, les grandeurs macroscopiques telles que le potentiel, les champs d'induction ou la polarisation macroscopique sont considérées comme des grandeurs moyennes. Au niveau microscopique de l'atome et de la molécule, on ne plus assimiler le milieu à un continuum, les interactions entre dipôles font que le champ agissant effectivement au niveau d'un dipôle dépend de l'orientation et de la position de tous les autres, d'où la nécessité de définir le champ effectif interne en fonction des grandeurs macroscopiques.

Sans rentrer dans les détails des développements physiques qui ont engendré la théorie du milieu effectif, nous allons présenter les principes de cette approche. Cette théorie repose sur l'hypothèse qu'une particule diélectrique plongée dans un champ uniforme \vec{E} , se comporte comme un dipôle i de moment dipolaire électrique noté \vec{p}_i . Lorsque plusieurs particules sont plongées dans \vec{E} , le champ vu par chaque particule (ou dipôle) est la somme du champ appliqué et d'un champ d'interaction. Le champ interne, noté \vec{E}_{int} est donc par définition le champ régnant à l'emplacement d'un dipôle i placé en un point M défini par :

$$\vec{E}_{int} = \vec{E} + \sum_{j \neq i} \vec{E}_j \quad (3.1)$$

Autrement le champ interne est la résultante du champ régnant à son voisinage et des champs créés par tous les autres dipôles. On note \vec{E}_{dip} la somme de toutes les contributions dipolaires soit, $\vec{E}_{dip} = \sum_{j \neq i} \vec{E}_j$.

L'expression du champ dipolaire crée en un point M du diélectrique, par une distribution de dipôles électriques ponctuels est donné de façon générale [39] par:

$$\vec{E}_{dip} = \sum_j \frac{3(\vec{p}_j \vec{r}_j) \vec{r}_j - r_j^2 \vec{p}_j}{4\pi \epsilon_0 r_j^5} \quad (3.2)$$

\vec{r}_j étant le vecteur reliant le point M au point où est localisé le dipôle \vec{p}_j . Cette expression valable dans le cadre de l'approximation dipolaire est justifiée car les distances entre dipôles

(interatomiques et intermoléculaires) sont grandes devant la longueur des dipôles. Cependant son utilisation dans la pratique est impossible en raison du nombre d'éléments à prendre en considération et elle nécessite aussi la connaissance de l'orientation individuelle de chaque dipôle en tout instant.

Ce problème a été résolu dans le cadre de la sphère de Lorentz [60]. La méthode consiste à déterminer le champ interne d'une particule dans le cas où le milieu est constitué de particules sphériques disposées aux nœuds d'un réseau. Selon ce principe, le milieu est décomposé en deux parties fictives (**FIG. 3.3**):

- une sphère virtuelle **S** appelée sphère de Lorentz, de centre M qui représente le point où on désire calculer le potentiel et de rayon R suffisamment faible pour qu'à l'intérieur de la sphère la polarisation et le champ électrique macroscopique puissent être considérés comme constants, et suffisamment grand pour contenir un nombre important de dipôles.
- Le reste du milieu est considéré comme un continuum homogène (partie diélectrique extérieure), de charge volumique nulle et caractérisé par une polarisation macroscopique uniforme \vec{P} .

Si on désigne par \vec{E} le champ (local) que subit l'échantillon, le champ interne agissant effectivement sur un dipôle est alors:

$$\vec{E}_{int} = \vec{E} + \vec{E}_{sphere} - \vec{E}_c \quad (3.3)$$

\vec{E}_c représente le champ macroscopique provenant du continuum (le signe négatif provient du fait que ce champ est inverse à la polarisation) et \vec{E}_{sphere} représente la somme des champs individuels créés par les dipôles (particules sphériques) se trouvant à l'intérieur de la sphère de Lorentz.

Dans l'hypothèse posée par Lorentz, le continuum ne possède pas de charges volumiques, alors le champ \vec{E}_c est donc équivalent à celui créé par une distribution superficielle de charges que l'on note σ_s qui est répartie sur la surface délimitant le continuum. Cette surface est décomposée en deux parties, la surface extérieure notée S_1 et la surface interne notée S_2 et limitant la sphère S autour du point M, soit :

$$\vec{E}_c = \vec{E}_{S_1} + \vec{E}_{S_2} \quad (3.4)$$

La densité de charges surfacique sur la surface intérieure S_2 est par définition :

$$\sigma_{s_2} = \vec{P} \cdot \vec{n} = -P \cdot \cos\theta \quad (3.5)$$

Le signe négatif vient de l'orientation de la normale dirigée vers l'extérieur du continuum donc vers le centre O de la sphère S et θ l'angle entre la direction du vecteur unitaire selon la normale \vec{n} et \vec{P} . Le vecteur \vec{n} projeté sur l'axe \vec{P} a pour composante égale à $-\cos\theta$.

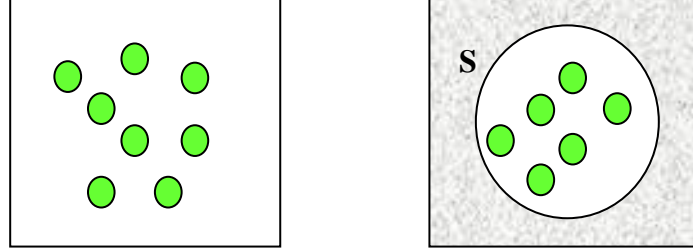


FIG. 3.3 : La notion de la sphère de Lorentz permet de simuler l'espace en deux régions différentes. La sphère est choisie de taille grande par rapport à la taille de l'inclusion, la partie de l'espace extérieur à la sphère est considérée comme un continuum.

Selon la loi électrostatique, le champ crée au centre de la sphère O, par une densité de charge σ_{s2} est :

$$d\vec{E}_{S2} = \frac{\sigma_{s2} d\vec{S}}{4\pi\epsilon_0 R^2} = \frac{-P\cos\theta d\vec{S}}{4\pi\epsilon_0 R^2} = \frac{-P\cos\theta dS \cdot \vec{n}}{4\pi\epsilon_0 R^2} \quad (3.6)$$

L'élément de surface porté selon la normale à la sphère est une couronne donnée en coordonnées sphériques dont la valeur est $dS = 2\pi R^2 \sin\theta d\theta$. Le module du champ est trouvé ainsi être:

$$E_{S2} = \int_0^\pi \frac{P}{4\pi\epsilon_0 R^2} 2\pi R^2 \sin\theta \cos^2\theta d\theta = \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \sin\theta \cos^2\theta d\theta \quad (3.7)$$

Le calcul de l'intégrale (Eq. (3.7)) résulte à la valeur de $2/3$, par conséquent:

$$E_{S2} = \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (3.8)$$

Le terme $1/3\epsilon_0$ est le facteur de dépolérisation d'une sphère. On note que le champ E_{S1} , crée par la densité de charge σ_{s1} (distribuée sur la surface extérieure S_1), fait parti du champ macroscopique à l'intérieur du continuum, il apparait donc comme le champ polarisant l'échantillon.

Il reste à calculer le champ \vec{E}_{sphere} qui est crée par les dipôles se trouvant à l'intérieur de la sphère S. Sans rentrer dans les détails du calcul, on cite juste que si le milieu est isotrope et par raison de symétrie, le champ \vec{E}_{sphere} est nul. Ce qui consiste à dire que la somme des champs d'origine

dipolaires, créés par les sphères situées à l'intérieur de la cavité, est nulle. Ce résultat est exact lorsque tous les nœuds du réseau sont occupés et que la symétrie du réseau est cubique.

Donc suite à l'approche de Lorentz et à partir d'un calcul électrostatique, nous arrivons à :

- le champ $\vec{E}_{sphère}$ est nul,
- le champ macroscopique créé par un milieu effectif continu uniformément polarisé vaut :

$$\vec{E}_c = -\frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (3.9)$$

Par conséquent le champ interne dans la sphère de Lorentz s'écrit:

$$\vec{E}_{int} = \vec{E} - \vec{E}_c = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (3.10)$$

On rappelle que la polarisation macroscopique est proportionnelle au champ dans le milieu, via la susceptibilité (Eqs. (2.52), (2.53)), en remplaçant l'expression de la polarisation dans la relation (3.10), on a:

$$\vec{E}_{int} = \vec{E} + \frac{\epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E}_{int}}{3\epsilon_0} \quad (3.11)$$

On en déduit l'expression du champ interne:

$$\vec{E}_{int} = \frac{3}{(2 + \epsilon)} \vec{E}$$

Le champ vu par les dipôles \vec{E}_{int} (et que subit ces dipôles) est différent du champ électrique \vec{E} régnant au voisinage de la sphère (champ local), il dépend de la structure interne du matériau. Il faut noter que sa détermination est l'un des principaux problèmes de la théorie des diélectriques, c'est un problème assez complexe et sa résolution passe toujours par certaines approximations qui arrivent à des relations simples reliant le champ interne \vec{E}_{int} et le champ local \vec{E} .

4.2 Permittivité effective

Il faut noter que dans un milieu homogène, la permittivité ne dépend pas des variables de l'espace, elle conserve la même valeur en tout point du matériau. Ceci n'est pas le cas d'un milieu hétérogène. Cependant lorsque la taille des hétérogénéités est petite devant la longueur d'onde du champ extérieur, le milieu peut être représenté par une permittivité moyenne ou effective ϵ_{eff} , le milieu est dit homogénéisable (**FIG. 3.4**). Le problème qui se pose alors est de relier cette grandeur

moyenne aux différents constituants. Cette quantité dépend de certaines propriétés, morphologie, orientation, fractions volumiques, formes et tailles des inclusions.

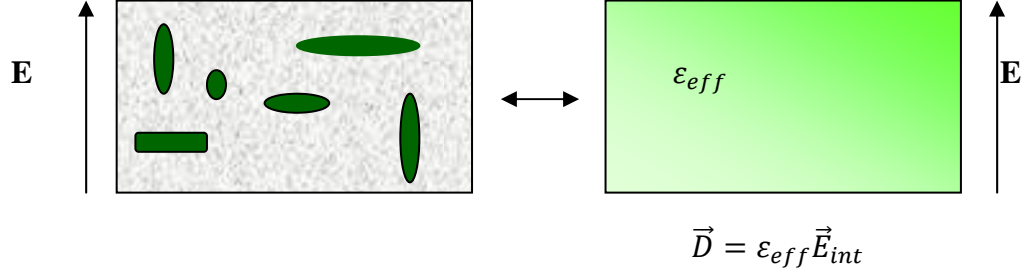


FIG. 3.4 : L'homogénéisation consiste à remplacer le milieu hétérogène par un milieu homogène effectif possédant les mêmes propriétés diélectriques.

La permittivité effective du milieu homogénéisé ϵ_{eff} ou macroscopique est définie comme le rapport du champ de déplacement et de champ électrique dans ce milieu :

$$\vec{D} = \epsilon_{eff} \vec{E}_{int} \quad (3.12)$$

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, le déplacement \vec{D} dépend de la polarisation \vec{P} dans ce matériau:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_{int} + \vec{P} = \epsilon_{eff} \vec{E}_{int} \quad (3.13)$$

Ainsi, selon ce principe cité, nous pouvons dire que pour un composite homogénéisé décrit par une permittivité effective notée ϵ_{eff} , la polarisation macroscopique induite dans ce composite est :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\epsilon_{eff} - 1) \vec{E}_{int} \quad (3.14)$$

Si, on suppose que le composite est constitué de k type d'inclusions (que nous supposons des dipôles placés dans le vide). Par définition, la polarisation \vec{P} est la somme de tous les moments multipolaires induits. Elle peut être reliée à une caractéristique des constituants microscopiques du milieu que l'on appelle polarisabilité notée $\tilde{\alpha}_k$. La relation reliant \vec{P} et $\tilde{\alpha}$ est donnée comme:

$$\vec{P} = \sum_k N_k \tilde{\alpha}_k \epsilon_0 (\vec{E})_k \quad (3.15)$$

La sommation s'effectue sur tous les différents types d'inclusions (dipôles), N_k représente la densité volumique des inclusions k et $(\vec{E})_k$ le champ vu par l'inclusion k . Cette expression permet de relier les caractéristiques macroscopiques (\vec{P}) et microscopiques ($\tilde{\alpha}_k$) du milieu.

En supposant que le champ \vec{E} est assez uniforme et agit de la même façon sur toutes les inclusions, alors les champs $(\vec{E})_k$ vus par toutes les inclusions de type k sont identiques à \vec{E} , donc :

$$\vec{P} = \sum_k N_k \tilde{\alpha}_k \varepsilon_0 \vec{E} \quad (3.16)$$

En substituant \vec{P} (Eq. (3.14)) dans la relation (3.16), on tire que :

$$(\varepsilon_{eff} - 1) \vec{E}_{int} = \sum_k N_k \tilde{\alpha}_k \vec{E} \quad (3.17)$$

Cette dernière relation montre le passage micro-macro, où la permittivité effective du milieu dépend du nombre de dipôles, de la polarisabilité de la microstructure, du champ local macroscopique et du champ interne. Le champ interne sera donc influencé par la présence et la condensation des dipôles. Ici aussi, on fait apparaître le passage entre deux échelles macroscopique et mésoscopique, c'est-à-dire qu'il y'a une relation entre le champ macroscopique local \vec{E} au voisinage des dipôles et le champ interne \vec{E}_{int} .

En injectant l'expression du champ interne (Eq. (2.54)), dans la relation (3.17), on trouve que :

$$(\varepsilon_{eff} - 1) \frac{3\vec{E}}{(2 + \varepsilon_{eff})} = \sum_k N_k \tilde{\alpha}_k \vec{E} \quad (3.18)$$

Après simplification, on obtient la célèbre relation [60] connue sous le nom de relation de Clausius Mossotti :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} = \frac{1}{3} \sum_k N_k \tilde{\alpha}_k \quad (3.19)$$

La relation de Clausius Mossotti exprime aussi la liaison entre la grandeur macroscopique ε_{eff} caractéristique du milieu homogénéisé et la polarisabilité $\tilde{\alpha}_k$ caractérisant ses constituants élémentaires.

En général, l'établissement d'une relation entre les grandeurs macroscopiques et microscopiques est d'une grande complexité et nécessite souvent de nombreuses approximations. Pour cela, nous supposons, que la polarisabilité $\tilde{\alpha}_k$ des inclusions k du composite, caractérisées par la permittivité ε_k , s'applique aussi bien au cas des molécules et des atomes, qu'à celui de l'inclusion de plusieurs centaines d'Angström (ordre du nanomètre). Il faut pour cela que les hypothèses de l'applicabilité de l'équation (3.17), restent toujours valables, c'est-à-dire que :

- (1) l'approximation dipolaire est valable aussi bien pour l'atome que pour l'inclusion,
 (2) le champ est uniforme sur le dipôle ce qui limite la taille supérieure de l'inclusion (approximation quasi-statique). Dans ces conditions on reprend le raisonnement pour passer de l'échelle méso-micro (**FIG. 3.5**) pour aboutir à:

$$(\varepsilon_k - 1)\vec{E}_{int} = N_{ak}\tilde{\alpha}_k\vec{E}_{mk} \quad (3.20)$$

$$\frac{\varepsilon_k - 1}{\varepsilon_k + 2} = \frac{1}{3}N_{ak}\tilde{\alpha}_k \quad (3.21)$$

\vec{E}_{mk} est le champ polarisant l'atome, N_{ak} est le nombre d'atomes par unité de volume de l'inclusion k .

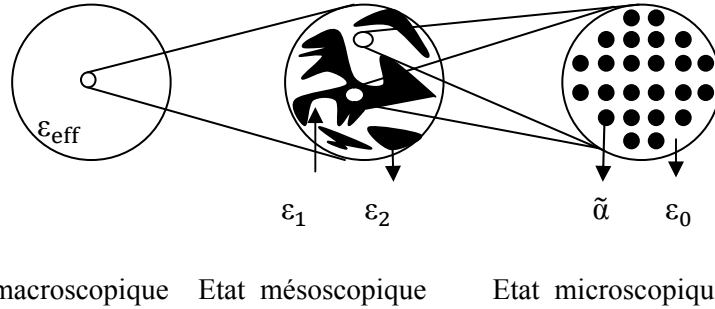


FIG. 3.5: Principe de l'analyse multi-échelle du passage du macroscopique au microscopique [61]

En remplaçant l'expression de la polarisabilité $\tilde{\alpha}_k$ (Eq. (3.21)), dans l'équation (3.19), la relation de passage macro-micro est trouvée être:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} = \sum_k \frac{N_k}{N_{ak}} \frac{\varepsilon_k - 1}{\varepsilon_k + 2} \quad (3.22)$$

N_k/N_{ak} est égal à la fraction volumique ϕ_k occupée par l'inclusion k dans le composite. La relation finale est:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - 1}{\varepsilon_{eff} + 2} = \sum_k \phi_k \frac{\varepsilon_k - 1}{\varepsilon_k + 2} \quad (3.23)$$

4.3 Théories des milieux effectifs

Comme cité précédemment, la caractérisation d'un milieu non homogène par sa fonction diélectrique n'est pas si évidente, puisqu'il faut connaître l'arrangement exact des constituants du matériau. Cependant, si la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique est beaucoup plus grande que la dimension de la particule, les théories des milieux non homogènes présument que le matériau peut être traité comme une substance homogène avec une fonction diélectrique effective. Cette grandeur dépend des propriétés des constituants aussi bien que de leurs fractions et leurs tailles.

Les lois de Mélange les plus célèbres sont les théories du milieu effectif, connues sous le nom de :

- la théorie de Maxwell-Garnett (MG)
- la théorie de l'approximation du milieu effectif (EMA), connue sous le nom de théorie de Bruggeman (BG).

Dans un article original [54], « colours in metal glasses and metallic films » (1904), Maxwell Garnett avait traité la coloration des verres par la dispersion d'une très faible quantité de particules métalliques dans une matrice continue. La théorie établie par Maxwell Garnett est dérivée à partir de la relation de Clausius-Mossotti (Eq. (3.19)). La célèbre formule établie est:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = \sum_k \phi_k \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_m}{\varepsilon_k + 2\varepsilon_m} \quad (3.24)$$

La théorie MG, consiste à déterminer la polarisation induite par un champ uniforme externe sur des inclusions sphériques isolées de permittivité ε_k (**FIG. 3.6**), placées dans une matrice hôte continue de permittivité ε_m .

Dans le cas où les inclusions sont identiques (un seul type d'inclusions), le milieu est considéré à deux phases et la relation MG est simplifiée:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = \phi \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (3.25)$$

A partir de la l'équation (3.25), la fonction diélectrique effective des matériaux composites à deux phases, associée à la théorie de Maxwell-Garnett, pour des inclusions sphériques de fraction volumique ϕ_V est trouvée:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(1 + \frac{\phi_V \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} - 1 \right)}{1 + \frac{1}{3} (1 - \phi_V) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} - 1 \right)} \right) \quad (3.26)$$

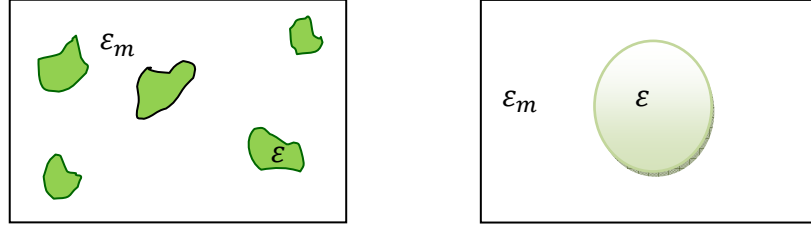


FIG. 3.6 : Cellule représentant le milieu modélisé par la théorie MG. Toutes les inclusions modélisées par des sphères sont ramenées à une inclusion unique. Elles sont sans interaction.

La théorie MG a été généralisée pour le cas bidimensionnel (2D), nous donnons l'expression de la fonction effective, pour des inclusions discoïdales de fraction surfacique ϕ_S :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(1 + \frac{\phi_S \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} - 1 \right)}{1 + \frac{1}{2} (1 - \phi_S) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} - 1 \right)} \right) \quad (3.27)$$

Les équations pour le cas 2D et 3D peuvent être réécrites sous une seule forme générale :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(1 + \frac{\phi \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} - 1 \right)}{1 + A(1 - \phi) \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_m} - 1 \right)} \right) \quad (3.28)$$

où A ($0 \leq A \leq 1$) désigne le facteur de dépolarisation (FD) d'une inclusion, ce facteur dépend de sa forme (pour une géométrie discoïdale $A = 1/2$ et pour une forme sphérique $A = 1/3$), ϕ désigne la fraction (surfacique ou volumique) de l'inclusion.

Dans le cas où, la sphère de diamètre D porte un enrobage unique (appelé aussi shell) de diamètre D_s et de permittivité ε_s , tel qu'on définit le paramètre $f_s = D^3/D_s^3$, alors la permittivité effective s'écrit comme [37] :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m \left(1 + 3 \frac{\phi_V (\varepsilon_s - \varepsilon_m) + (\varepsilon + 2\varepsilon_s) + f_s (\varepsilon - \varepsilon_s) (\varepsilon_m + 2\varepsilon_s)}{\varepsilon_s (1 - \phi_V) [(\varepsilon + 2\varepsilon_m) + 2f_s (\varepsilon - \varepsilon_s)] + \varepsilon_m (2 + \phi_V) [(\varepsilon + 2\varepsilon_s) - f_s (\varepsilon - \varepsilon_s)]} \right) \quad (3.29)$$

Comme toute théorie basée sur des approximations, le modèle de Maxwell Garnett possède des limites, il est clair que l'ensemble des inclusions est équivalent à un dipôle unique isolé dans la matrice et dont la polarisabilité est la somme des polarisabilités individuelles ainsi les inclusions n'interagissent pas entre elles. Cette théorie est donc valable pour un système d'inclusions de faibles fractions et pour des grandes distances inter particules. Toutes les inclusions sont supposées sphériques.

Le modèle MG est incertain pour des concentrations d'inclusions élevées, certains travaux [62] posent que la théorie MG est valable pour $\phi_k \leq 0.3$. D'autres travaux [63,64] posent une correction au modèle de Maxwell-Garnett, en ajoutant un terme correctif radiatif afin de prendre en considération les interactions entre les grosses particules et élargir ainsi la gamme de fractions.

En pratique, il est difficile de décider lequel des composants devraient être considéré comme la matrice hôte. Pour palier à ce problème, la théorie de Bruggeman a été posée. Dans ce modèle (FIG. 3.7), l'hypothèse de l'existence du matériau hôte n'est plus considérée, au lieu de cela les particules d'un composant simple sont supposées encastrées dans un milieu effectif de permittivité égale à la permittivité du mélange ϵ_{eff} , que l'on désire trouver. Selon la théorie (BG), la permittivité effective est déterminée à partir de la relation:

$$(1 - \phi) \frac{\epsilon_m - \epsilon_{eff}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{eff}} + \phi \frac{\epsilon - \epsilon_{eff}}{\epsilon + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (3.30)$$

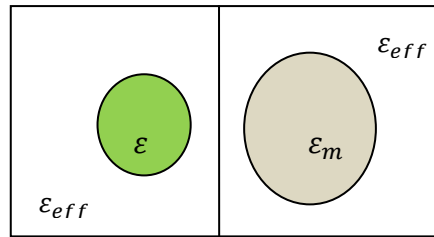


FIG. 3.7 : Cellule de la théorie de Bruggeman. Les deux types de phases baignent dans le milieu effectif. Elles sont en interaction.

Le développement de la relation (3.30) résulte en:

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \left(1 - A \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_m} \right) + \phi \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_m} - 1 \right) \pm \sqrt{\left(1 - A \left(1 + \frac{\epsilon}{\epsilon_m} \right) + \phi \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_m} - 1 \right) \right)^2 + 4A(1 - A) \frac{\epsilon}{\epsilon_m}} \right) / 2(1 - A) \quad (3.31)$$

Pour les faibles fractions volumiques, les deux théories MG et BG donnent des résultats proches pour la permittivité effective. Cependant, le modèle de Bruggemann assure la validité aux fractions volumiques plus élevées puisqu'il traite les deux constituants de manière symétrique.

4.4 Exemples de lois de mélanges

Nous présentons brièvement dans ce qui suit, quelques autres modèles proposés dans la littérature, permettant le calcul de la permittivité effective d'un matériau composite :

- Loi de Böttcher: Dans cette approche, la matrice hôte et les inclusions sont symétrisées [65]. Böttcher a proposé une formule permettant de retrouver la permittivité effective dans

laquelle, la concentration des particules est si élevée que chaque inclusion est entourée par le mélange plutôt que par un composant :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon}{\varepsilon_{eff}} = 3\phi \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} \quad (3.32)$$

- Loi de Looyenga: Dans cette approche [66], les deux constituants sont supposées avoir des permittivités proches l'une de l'autre, $\varepsilon_m = \varepsilon_{eff} - \Delta\varepsilon_{eff}$ $\varepsilon = \varepsilon_{eff} + \Delta\varepsilon_{eff}$ avec $\Delta\varepsilon_{eff}$ pris assez petit pour faire un développement en série de Taylor. La relation donnant la permittivité est :

$$\varepsilon_{eff} = \left\{ \varepsilon^{\frac{1}{3}} + \phi \left(\varepsilon_m^{\frac{1}{3}} - \varepsilon^{\frac{1}{3}} \right) \right\}^3 \quad (3.33)$$

- Modèle de Wiener [67] : Les particules et la matrice sont supposés dissociés. Le milieu est assimilé à une capacité résultant de l'association des inclusions et de la matrice hôte. Si le champ électrique est orthogonal aux couches, les deux condensateurs sont en série. La valeur de la permittivité effective est donnée par l'équation :

$$\frac{1}{\varepsilon_{eff\perp}} = \frac{1 - \phi}{\varepsilon_m} + \frac{\phi}{\varepsilon} \quad (3.34)$$

Si par contre le champ appliqué est parallèle aux couches, les deux condensateurs sont en parallèle. La permittivité effective est donnée par:

$$\varepsilon_{eff\parallel} = (1 - \phi)\varepsilon_m + \phi \varepsilon \quad (3.35)$$

Lorsque le champ appliqué est orienté de manière quelconque, la permittivité effective résultante est donnée sous la forme :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{eff\parallel}(1 - n^2) + \varepsilon_{eff\perp}n^2$$

n est la projection du vecteur unité normal, le long de la composante du champ appliqué.

Dans notre étude, on verra que le modèle de Wiener perpendiculaire dans le cas des inclusions métalliques, permet la détection de la réponse optique mais les valeurs de la position de la résonance plasmon ne sont pas comparables aux résultats numériques, ni aux résultats de MG.

- Loi de Battan: c'est une formule connue aussi sous le nom de Bohren-Battan [68], elle donne la permittivité effective d'un mélange de sphéroïdes orientés d'une façon aléatoire:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_m + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_m)\phi u}{1 - (1 - u)\phi} \quad (3.36)$$

$$u = \frac{1}{3} \sum_{i=x,y,z} \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + \mathcal{L}_i(\varepsilon - \varepsilon_m)} \quad (3.37)$$

\mathcal{L}_i est le facteur de dépolariation du sphéroïde selon l'axe i prédéfini dans les équations (2.91) et (2.92).

5. Distribution aléatoire : Méthode de Monté Carlo

La méthode de Monté Carlo est une méthode numérique basée sur l'application des lois de probabilités. Elle est très bien adaptée aux distributions et géométries aléatoires des inclusions dans la matrice hôte. Le problème électromagnétique est traité avec des dipôles et des multi-pôles. La résolution numérique intervient dans l'aspect aléatoire de la structure [69].

Cette méthode présente un inconvénient majeur, elle ne permet pas de modéliser un matériau composite avec un nombre élevé d'inclusions. Ceci est dû au nombre d'interactions (générées selon un procédé basé sur les lois de probabilités) entre les inclusions et qui devient impossible à prendre en considération quand le nombre des multi-pôles est grand.

6. Matériaux composites avec une phase conductrice discrète

Une classe des matériaux composites se réfère à un système à deux phases: une phase matrice hôte diélectrique et une phase inclusion discrète conductrice dispersée ou texturée comme un enfoncement ordonné dans la matrice. De tels composites sont des mélanges diélectriques-conducteurs. La permittivité de la phase conductrice s'écrit $\varepsilon(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'' = i4\pi\sigma_{met}/\omega$ (σ_{met} conductivité de l'inclusion métallique).

La prédiction de la permittivité effective $\varepsilon_{eff} = i4\pi\sigma_{eff}/\omega$ de ces composites n'est pas évidente, deux approches principales sont suivies, pour modéliser ce type de mélanges:

- la première implique le traitement du comportement diélectrique des constituants sans inclure les effets de conduction des inclusions.
- la seconde approche utilise les expressions pour les propriétés des mélanges où la phase conductrice est traitée comme un matériau diélectrique avec de très fortes pertes. C'est cette approche qui sera utilisée dans notre modélisation par éléments finis,

7. Théorie de la percolation

L'étude expérimentale de la conductance d'un milieu statistiquement aléatoire, avec des inclusions conductrices ou non conductrices, indique qu'en dessous d'une certaine concentration de ces inclusions, le milieu est isolant et au dessus de cette concentration, le système devient conducteur. Autrement dit, pour une fraction f d'inclusions conductrices plus faible que la fraction

critique notée f_c , il peut y apparaître seulement des amas de conducteurs localisés, isolés les uns des autres. Mais lorsque la concentration atteint la valeur critique f_c appelée seuil de conduction ou de percolation (en anglais percolation threshold), un amas de conducteur continu apparaît.

Ce concept a été introduit pour permettre la description statistique des systèmes formés d'objets pouvant être reliés entre eux. Le seuil de percolation est un paramètre très important dans la caractérisation des composites métallo-diélectriques puisqu'il détermine la concentration pour laquelle se produisent des changements dramatiques dans les propriétés diélectriques.

Le comportement de la conductivité et de la permittivité des composites métallo-diélectrique au seuil de la percolation fût largement étudié [70,71]. La conductivité statique (dc) du composite $\sigma_{eff}(\omega = 0, f < f_c)$ est non nulle au voisinage du seuil de percolation [72], et décroît en fonction d'une loi en puissance au dessous du seuil, comme:

$$\sigma_{eff}(0, f) \simeq \sigma_{met} \Delta p^t$$

tel que $\Delta p = (f - f_c)/f_c$ représente le taux réduit de la concentration du métal, et t est un exposant critique. Des calculs numériques récents donnent $t \approx 1.3$ pour le cas bidimensionnel (2D) et $t \approx 2.3$ pour le cas tridimensionnel (3D) [73]. En dessous du seuil de percolation, il y'a une dépendance fréquentielle pour la conductivité variable (Ac) du composite, qui augmente en s'approchant du seuil f_c . La fonction diélectrique effective statique ε_{eff} (dc) diverge lorsqu'on s'approche de part et d'autre du seuil f_c , elle se comporte selon la loi:

$$\varepsilon_{eff}(0, f) \simeq \varepsilon_m |\Delta p|^{-s}$$

Avec s exposant critique, il est de valeur $s \approx 1.3$ pour le cas 2D et $s \approx 0.8$ pour le cas 3D [74]. L'évolution des grandeurs σ_{eff} et ε_{eff} en fonction de la fréquence au seuil de percolation est donnée [72] par:

$$\begin{aligned} \sigma_{eff}(\omega, f_c) &\sim \sigma_{met} \left(\frac{\varepsilon_m}{\sigma_{met}} \omega \right)^{t/t+s} \\ \varepsilon_{eff}(\omega, f_c) &\sim \varepsilon_m \left(\frac{\varepsilon_m}{\sigma_{met}} \omega \right)^{-s/t+s} \end{aligned}$$

Le seuil de percolation des inclusions sphériques métalliques est tiré à partir de la relation donnée par Bruggeman (Eq. (3.30)), où on remplace l'expression des permittivités en fonction de la conductivité:

$$(1 - f) \frac{\sigma_d - \sigma_{eff}}{\sigma_d + 2\sigma_{eff}} + f \frac{\sigma_{met} - \sigma_{eff}}{\sigma_{met} + 2\sigma_{eff}} = 0 \quad (3.38)$$

σ_d est la conductivité de la matrice hôte diélectrique. Dans le cas statique où $\omega \rightarrow 0$, $\sigma_d = 0$. En injectant cette dernière condition dans l'équation (3.38), on trouve que la conductivité du composite doit satisfaire à $\sigma_{eff} = \sigma_m(3f - 1)/2$, donc la conductivité du composite diminue avec

la diminution de la concentration f du métal, et elle s'annule ($\sigma_{eff} = 0$) pour la valeur définissant le seuil de percolation pour les sphères, qui est égale à $f_c = 1/3$.

Selon la théorie exacte de percolation, les inclusions cylindriques (appelées aussi Sticks, lorsque le rapport de la longueur notée h sur le diamètre noté D est assez grand), possèdent un seuil de percolation de l'ordre du rapport $2D/h$ c'est-à-dire $f_c \sim 2D/h$. La permittivité statique diverge lorsqu'on se rapproche de part et d'autre du seuil de percolation selon la loi de puissance suivante :

$$\varepsilon_{eff}(\omega = 0, f) = \frac{1}{2} \varepsilon_m \frac{d}{L} |\Delta p|^{-s}$$

avec s exposant critique égale à $s = 1$.

L'utilisation de lois d'échelles et d'exposants critiques permet de bien caractériser les variations de la permittivité et la conductivité au voisinage de la transition de percolation. Cependant, ces méthodes sophistiquées sont assez difficiles à vérifier expérimentalement car elles nécessitent beaucoup de "points de mesure" au voisinage du seuil critique de percolation, et une information précise sur les caractéristiques morphologiques de ces mélanges.

8. Electromagnétisme numérique

L'utilisation des méthodes numériques devient incontournable pour l'étude des propriétés physiques des matériaux composites ou simples. L'aspect multi-échelle, le désordre spatial, les éventuelles interactions à différentes échelles forment un ensemble de paramètres qui peuvent être pris en considération chacun indépendamment par la simulation numérique. Le fait de pouvoir évaluer l'influence d'un paramètre indépendamment des autres, constitue le principal bénéfice des approches numériques qui seront exposées dans le chapitre suivant. Cet aspect numérique permet la conception virtuelle de structures avant le passage au laboratoire, permettant d'éliminer des voies de synthèses infructueuses. Nous soulignons cependant la vigilance dans les interprétations physiques des résultats numériques basés sur les équations de l'électrodynamique; dans ce contexte, les approches théoriques gardent leur intérêt afin de valider et analyser les résultats obtenus.

9. Un exemple de comparaison entre quelques modèles théoriques

La **figure 3.8** présente un exemple de comparaison entre les quelques prédictions théoriques de la permittivité effective en fonction de la concentration des inclusions volumiques. Cet exemple modélise la présence d'une bulle d'air dans un milieu tel que le verre. Le système considéré est un composite en 2D, constitué de deux phases: une matrice hôte de permittivité

$\epsilon_m = 2.25$ et une inclusion discoïdale de permittivité $\epsilon = 1$ (l'air) et de fraction ϕ . Nous choisissons la formule de MG (Eq. (3.28)), de Bruggeman BG (Eq. (3.31)), Looyenga (Eq. (3.33)) et de Wiener (cas \parallel (Eq. (3.35)) et \perp (Eq. (3.34))).

On remarque que ces courbes ne sont pas superposables sur la gamme de concentrations considérées, les évolutions des différentes prédictions théoriques sont sensiblement différentes. Pour cet exemple, trois modèles nous semblent en accord, celles de Maxwell-Garnett, de Bruggeman et de Looyenga.

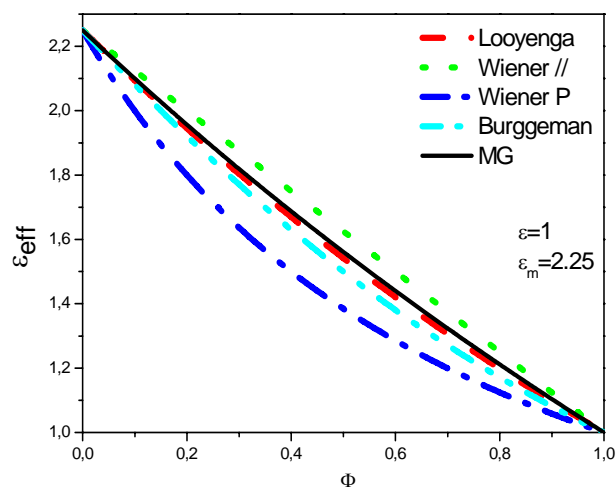


FIG. 3.8 : Valeurs des fonctions diélectriques effectives d'un milieu composite constitué de deux phases: inclusion discoïdale ($\epsilon = 1$) placée dans une matrice hôte sans pertes ($\epsilon_m = 2.25$) en fonction de la fraction de l'inclusion. Les courbes correspondent aux formules de Maxwell-Garnett, de Bruggeman, Looyenga, de Wiener \parallel et \perp .

10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de présenter quelques lois de mélanges rencontrées dans la littérature sans prétendre les avoir toutes décrites. Les différentes lois, modèles et théories de calcul de la permittivité effective, établies dans le cadre de l'approximation quasi-statique présentent chacun et chacune ses avantages et ses limites. Cependant, nous nous servons de référence pour discuter nos résultats numériques en montrant que parmi elles, seule la théorie de Maxwell-Garnett peut prédire correctement le plasmon résonance des structures métallo-diélectriques.

Le défaut le plus apparent dans toute théorie du milieu effectif est le fait de négliger les fluctuations dans le champ dipolaire engendré par une particule, dues aux éléments dans le voisinage immédiat.

Malgré ceci, ces théories furent largement exploitées pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

Il est utile de mettre la relation de Maxwell-Garnett dans un cadre adéquat. La densité maximum des sphères égales étroites empilées d'une façon ordonnée est $f = 0.74$, et comme ensemble aléatoire, $f = 0.645$. Naturellement, on peut augmenter la densité avec une distribution des tailles soigneusement choisie. Cependant, le seuil de percolation se produit pour une densité beaucoup plus faible, ainsi la fraction doit être sensiblement plus petite que cela afin de pouvoir ignorer les interactions inter particules, qui ne sont pas incluses dans la théorie de Maxwell Garnett. Une prétention raisonnable pour l'applicabilité de l'équation (3.29) est $f = 0.1$.

Excepté pour les fractions faibles, les deux théories du milieu effectif (MG et BG) prédisent des spectres d'absorption largement différents, surtout pour les milieux composites à inclusions métalliques. La théorie MG donne de meilleurs résultats pour les inclusions de type métalliques placées dans une matrice hôte diélectrique où il existe une interface distincte entre les deux milieux, l'existence de cette surface est une des raisons de la RPS. La théorie de Bruggeman brouille l'interface entre les constituants (elle est engluée), ce qui va masquer le phénomène plasmon de résonance. Cependant la théorie BG, possède l'avantage de l'applicabilité pour des fractions arbitraires et en fait prédit correctement le seuil de percolation lié à la conduction métallique.

Il est à noter que la permittivité effective dépend des permittivités des matériaux constituants, de leurs fractions volumiques, de leurs formes, et de leurs orientations. Son calcul dépend du degré de complexité de la structure du composite. Si le mélange présente une certaine périodicité, la permittivité effective peut être évaluée analytiquement sous certaines conditions. Par contre, si la distribution spatiale des inclusions est désordonnée, il n'existe pas de solutions rigoureuses, il faudrait faire recours soit aux méthodes numériques soit pour construire la morphologie interne du composite [75], soit pour le caractériser.

Chapitre 4

Chapitre 4

Méthodes Numériques

1. Introduction

On s'intéresse à la détermination numérique de la fonction diélectrique effective complexe d'un milieu composite à nano inclusions métalliques qui peut être siège d'un champ très exalté. En étudiant l'évolution de la fonction diélectrique effective complexe du composite métallo-diélectrique en fonction de la fréquence de l'onde incidente, nous pouvons caractériser la résonance optique.

Le calcul de la permittivité effective d'un matériau non homogène passe par la résolution de l'équation de Poisson ou de Laplace. Cette résolution permet la détermination du potentiel et du champ électrique locaux. Les énergies emmagasinées, les pertes diélectriques et la polarisation dans le composite ainsi que d'autres grandeurs physiques peuvent être déterminées par la suite. La méthode des éléments finis est souvent utilisée pour déterminer les propriétés des milieux composites diélectriques à partir de la permittivité effective; de nombreux travaux ont été réalisés dans ce cadre [77-80].

Avec l'évolution des moyens informatiques et des logiciels de calcul scientifique, les méthodes numériques sont devenues un moyen très utilisé dans la résolution des problèmes électromagnétiques. Depuis quelques décennies des progrès considérables ont été réalisés dans la modélisation et l'électromagnétisme numérique. Le développement des méthodes numériques a ouvert des champs d'applications très divers, plus particulièrement celui de la caractérisation des

matériaux non homogènes. L'efficacité de ces méthodes numériques n'est plus à démontrer. Parmi les méthodes numériques les plus répandues pour la résolution des équations aux dérivées partielles décrivant les structures électromagnétiques, on cite entre autres la méthode des éléments finis (finite element method FEM) [81,82], la méthode des différences finies, la méthode des différences finies dans le domaine temporel FDTD [59], la méthode ab Initio [83].

Au cours de ces décennies, des progrès considérables ont été réalisés dans la modélisation numérique et l'électromagnétique numérique en 2D et 3D. Ce développement dans l'outil informatique a poussé les chercheurs à s'intéresser à leurs applications dans les lois des sciences matériaux ce qui a permis de mieux comprendre et de contrôler certaines lois telles que les lois des mélanges.

Dans ce chapitre nous décrivons brièvement la méthode des différences finies et les principes liés à la compréhension de la méthode des éléments finis dans l'objectif est de pouvoir l'utiliser pour déterminer les grandeurs optiques d'un matériau composite métallo-diélectrique.

2. Méthode des différences finies

C'est une méthode adaptée à la résolution numérique des équations aux dérivées partielles, elle fut la première à être implémentée sur ordinateur. Elle consiste à résoudre localement les équations de Maxwell selon les étapes abrégées suivantes :

- ✓ réalisation d'une grille de rectangles ou de carrés en deux dimensions (**FIG. 4.1.a**), ou bien une grille de parallélépipède en trois dimensions. Cette étape est appelé maillage et chaque sommet du carré de la grille sera considéré comme la position où les grandeurs inconnues seront calculées. L'utilisation d'un maillage régulier permet d'obtenir pour chaque cellule la même forme d'équations.
- ✓ Approximation des opérateurs dérivées premières ou secondes (ou d'ordre supérieur) apparaissant dans l'équation algébrique à résoudre par des différences. Cette étape est répétée dans chaque cellule de la grille.
- ✓ Approximation de toutes les conditions aux limites associées au problème par des différences. Ces conditions sont souvent de type Neumann ou de type Dirichlet (exemple dans le cas où l'inconnue est un potentiel, alors c'est soit la valeur du potentiel ou soit sa dérivée par rapport à la normale qui doivent être connues ou bien les deux ensembles).

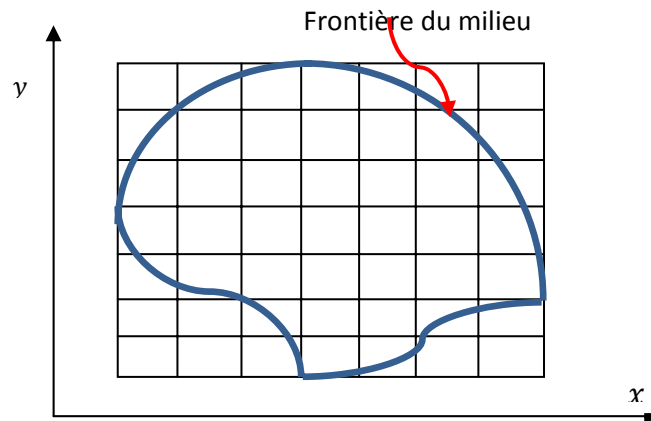


FIG. 4.1.a : Grille de calcul pour les différences finies

Pour illustrer la méthodologie de la méthode des différences finies, nous considérons le cas de l'équation de Laplace en coordonnées cartésiennes en deux dimensions:

$$\varepsilon(x, y) \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) = 0 \quad (4.1)$$

Soit $V(x, y)$ la fonction à calculer et $\varepsilon(x, y)$ la permittivité des différentes phases dans le milieu. Dans la grille, les positions (x, y) deviennent (x_i, y_i) et correspondent donc respectivement aux indices (i, j) , le potentiel $V(x, y)$ est noté V_{ij} .

On considère donc la cellule centré au point (i, j) que l'on numérote par 0 (par illustration) et ses quatre points voisins numérotés de 1 à 4 (**FIG. 4.1.b**). La longueur de chaque cellule est noté Δx (Δx et Δy sont appelés pas de discrétisation). A chaque point appartenant au segment [P1P3], le potentiel peut être exprimé en fonction du potentiel au point 0 et ses dérivées successives à partir d'un développement en série de Taylor au point 0 de coordonnées (x_0, y_0) .

$$V = V_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{(x - x_0)^n}{n!} \frac{\partial^n V}{\partial x^n} \right)_{x_0} \quad (4.2)$$

Pour le point P1 ($x = x_0 - \Delta x$) :

$$V_1 = V_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left((-1)^n \frac{\Delta x^n}{n!} \frac{\partial^n V}{\partial x^n} \right)_{x_0} \quad (4.3)$$

De la même manière, pour le point P3 ($x = x_0 + \Delta x$):

$$V_3 = V_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{\Delta x^n}{n!} \frac{\partial^n V}{\partial x^n} \right)_{x_0} \quad (4.4)$$

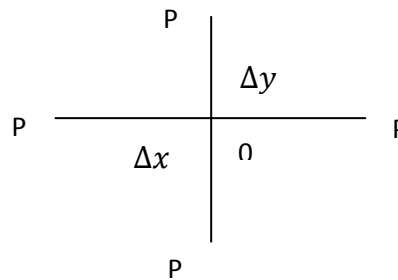


FIG. 4.1.b: Cellule de calcul des différences finies

Si le pas Δx est assez faible, le développement en série de Taylor peut être limité à deux termes :

$$V_1 = V_0 - \Delta x \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \quad (4.5)$$

$$V_3 = V_0 + \Delta x \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\Delta x^2}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \quad (4.6)$$

En additionnant les deux équations (4.5) et (4.6), on obtient :

$$V_3 + V_1 - 2V_0 = \Delta x^2 \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \quad (4.7)$$

De façon similaire, en considérant le segment [P2P4], il vient que :

$$V_2 + V_4 - 2V_0 = \Delta y^2 \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \quad (4.8)$$

Nous remplaçons les dérivées partielles dans l'équation de Laplace (Eq. (4.1)), par les expressions (4.7) et (4.8), et on obtient :

$$\frac{V_3 + V_1 - 2V_0}{\Delta x^2} + \frac{V_2 + V_4 - 2V_0}{\Delta y^2} = 0 \quad (4.9)$$

Si on pose $\Delta x = \Delta y = h$, alors le schéma numérique aux différences finies est simplifié:

$$V_3 + V_1 + V_2 + V_4 - 4V_0 = 0 \quad (4.10)$$

L'équation ci-dessus est valable dans chaque cellule centrée au point (i, j) , le schéma numérique est donc sous la forme, en introduisant la permittivité qui peut varier si le milieu n'est pas homogène:

$$\varepsilon_{ij}(V_{i-1j} + V_{i+1j} + V_{ij+1} + V_{ij-1} - 4V_{ij}) = 0 \quad (4.11)$$

Le balayage des indices (i, j) sur l'ensemble des carrés a pour résultat un système algébrique s'écrivant sous forme matricielle:

$$[A]\{X\} = \{B\} \quad (4.12)$$

Ce système est de type linéaire dont l'inconnue $\{X\}$ représente V_{ij} , c'est-à-dire le potentiel en tout point du domaine. Sa résolution se fait à partir de la connaissance des conditions aux limites associées au problème.

Il existe d'autres types de schémas numériques tels que les schémas décentrés. Cependant cette méthode présente certains inconvénients liés au maillage du domaine dans le cas où la frontière limitant le domaine d'études est curviligne. Ce dernier nécessite la détermination des points d'intersection du maillage avec la frontière et donc l'écriture d'un algorithme laborieux. La méthode des différences finies ne prend pas en compte les matériaux à géométries complexes.

3. Méthode des éléments finis

La méthode des éléments finis est une méthode numérique qui a fait preuve d'efficacité dans divers domaines notamment l'électromagnétisme. C'est une des méthodes les plus utilisées aujourd'hui pour résoudre les équations aux dérivées partielles telles que les équations de Maxwell qui régissent les phénomènes électromagnétiques. La FEM est une méthode générale s'appliquant à la majorité des problèmes rencontrés en physique: problèmes stationnaires ou non stationnaires, linéaires ou non linéaires, homogènes ou hétérogènes, à géométries simples ou complexes et en toutes dimensions. Néanmoins cette méthode nécessite un traitement particulier des équations qui sont transformés à l'aide d'une formulation intégrale, puis discrétisées pour aboutir à la fin à un système d'équations algébriques. La méthode est robuste mais nécessite généralement des moyens de calculs très importants.

Il existe une différence de méthodologie entre la méthode des différences finies et la méthode des éléments finis: la première a pour principe l'approximation des opérateurs, la seconde l'approximation de la fonction inconnue. Dans cette méthode, on ne focalise pas directement sur la solution de l'équation à résoudre mais plutôt sur un problème de variation associé au principe de l'énergie minimale du champ électrostatique dans une région fermée. L'énergie emmagasinée dans le champ prend toujours la plus faible des valeurs possibles.

La FEM est basée sur la technique d'approximation par éléments finis, qui permet d'approcher une fonction dans un espace donné à partir de la connaissance des valeurs en certains nœuds du domaine. Cependant la complexité de la géométrie des systèmes considérés rend très

difficile voire impossible l'approximation de la solution dans l'ensemble du domaine. Pour contourner cette difficulté, on subdivise le domaine en sous domaines appelés éléments de maillage (FIG. 4.2).

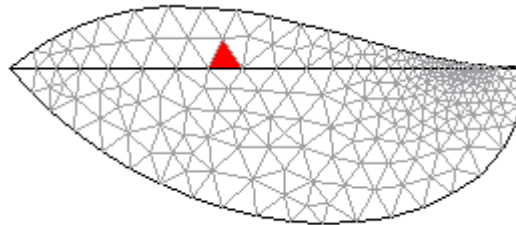


FIG. 4.2 : Maillage destiné aux calculs par la méthode des éléments finis

Sur ces éléments on effectue localement l'approximation de l'inconnue, c'est l'interpolation. Ces fonctions locales ont l'avantage d'être plus simples que celles que l'on pourrait éventuellement utilisées pour représenter tout le domaine de calcul. Grâce à la diversité des éléments pouvant être employés notamment les triangles en 2D et les tétraèdres en 3D, cette méthode est très répandue pour la modélisation des géométries complexes. Le caractère répétitif de la méthode qui consiste à appliquer le même opérateur sur chaque élément a rendu cette méthode très efficace.

La génération d'un maillage de haute qualité joue un rôle essentiel dans l'analyse par éléments finis. Elle peut être effectuée d'une façon automatique ou semi-automatique. Cette étape est réalisée dans notre travail grâce à l'utilisation du logiciel FEMLAB sous l'interface MATLAB qui permet la génération contrôlée des mailles d'éléments finis à travers des fichiers d'entrée-sortie contenant des instructions complètes : numérotation des éléments, numérotation des nœuds, nombre de nœuds par éléments [84]. Il faut que ce maillage automatique permette d'avoir des résultats suffisamment fin pour garantir la qualité de la convergence et suffisamment réduit pour obtenir des résultats en un temps limité.

Le maillage dans la FEM nécessite un domaine borné c'est-à-dire limité par une frontière. Cependant, il existe des problèmes où le domaine d'étude est ouvert, tels que les phénomènes de diffraction ou de rayonnement. Dans ce type de problème la FEM utilise soit des conditions aux limites de type absorbantes (absorbing boundary conditions ABCs), ou soit des couches parfaitement absorbantes (perfectly matched layers PMLs) [85]. L'idée générale de ce type de conditions (ABCs), est de poser une surface ou frontière fictive autour du milieu étudié, sur laquelle sont imposées des conditions aux limites (qui sont généralement des opérateurs) annulant

ou minimisant la réflexion sur la surface. Par contre les PMLS sont sous forme de couche artificielle fictive, d'une certaine épaisseur, posée autour de l'objet étudié. Elle doit posséder des propriétés physiques (pour le cas des équations des ondes, généralement ce sont les grandeurs perméabilité et permittivité) prédéfinies permettant l'absorption totale ou bien l'annulation de toute onde réfléchiée par la couche.

Ainsi lorsque, le domaine étant limité par une frontière réelle ou fictive, on procède à sa subdivision en éléments finis. Ces derniers sont généralement regroupés en famille topologiques: segments, triangles, quadrilatères, tétraédriques, parallélépipèdes, prismes.

3.1 Éléments de maillage

Comme illustration nous présentons seulement trois les types d'éléments de subdivision utilisés au cours de notre simulation, on cite: l'élément de Lagrange triangulaire linéaire, l'élément quadratique linéaire (2D) et l'élément tétraédrique (3D).

3.1.1 Élément de Lagrange linéaire

Les éléments de Lagrange triangulaires linéaires d'ordre 1 en deux dimensions (en 2D) sont très populaires et très utilisés pour leur simplicité. Soit un triangle, noté (k), défini par 3 nœuds géométriques (1,2,3), dont les coordonnées cartésiennes sont $(x_i, y_i), i = \overline{1,3}$ (**FIG. 4.3**). Les nœuds géométriques de cet élément sont confondus avec les nœuds d'interpolation.

Soit P un point de coordonnées (x, y) situé à l'intérieur du triangle. La surface du triangle formé par les points $P, 2$ et 3 est donnée par :

$$\Delta_1 = \frac{1}{2} \det \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x & x_2 & x_3 \\ y & y_2 & y_3 \end{vmatrix} \quad (4.13)$$

La coordonnée barycentrique L_1 est définie ainsi par:

$$L_1 = \frac{\text{aire } P23}{\text{aire } 123} = \frac{\Delta_1}{\Delta} \quad (4.14)$$

Où Δ est la surface entière du triangle (k). Similairement les coordonnées barycentriques L_2 est L_3 sont définies comme:

$$L_2 = \frac{\text{aire } P13}{\text{aire } 123} = \frac{\Delta_2}{\Delta} \quad (4.15)$$

$$L_3 = \frac{\text{aire } P12}{\text{aire } 123} = \frac{\Delta_3}{\Delta} \quad (4.16)$$

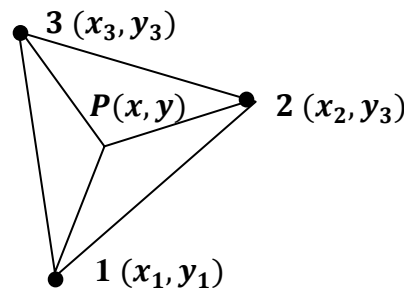


FIG. 4.3: Elément de maillage triangulaire linéaire

Autrement, les coordonnées barycentriques L_1 , L_2 et L_3 peuvent s'écrire en terme de x et y selon :

$$L_1 = ((y_2 - y_3)x + (x_3 - x_2)y + y_3x_2 - y_2x_3)/2\Delta \quad (4.17)$$

$$L_2 = ((y_3 - y_1)x + (x_1 - x_3)y + y_1x_3 - y_3x_1)/2\Delta \quad (4.18)$$

$$L_3 = ((y_1 - y_2)x + (x_2 - x_1)y + y_2x_1 - y_1x_2)/2\Delta \quad (4.19)$$

Alternativement, les coordonnées (x, y) du point P à l'intérieur du triangle se réduisent à:

$$x = \sum_{i=1}^3 L_i x_i \quad y = \sum_{i=1}^3 L_i y_i \quad \sum_{i=1}^3 L_i = 1 \quad (4.20)$$

La dernière condition $\sum_{i=1}^3 L_i = 1$ est le résultat de l'identité $\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3 = \Delta$

La valeur de la coordonnée L_1 est nulle sur le coté opposé au point géométrique 1 et elle est égale à 1 au point numéroté 1. Ceci est similairement valable avec les deux autres coordonnées L_2 et L_3 . Cette propriété fait d'eux une bonne base de fonctions polynômiales pour un élément triangulaire linéaire, ainsi les polynômes d'interpolation sont choisis comme:

$$\lambda_i = L_i \quad i = 1,2,3 \quad (4.21)$$

Autrement : $\lambda_1 = L_1 \quad \lambda_2 = L_2 \quad \lambda_3 = L_3$

Il faut noter que lorsqu'on utilise les éléments de maillage, il faut respecter certaines règles de maillage qui se résument généralement comme suit : deux éléments de maillage en 2D, doivent avoir soit un sommet commun, soit un coté commun, soit le vide (\emptyset).

3.1.2 Elément de Lagrange quadratique

L'élément de Lagrange triangulaire quadratique d'ordre 2 est donné sur la **figure 4.4**. Il est représenté par 3 sommets géométriques et 6 Nœuds d'interpolation.

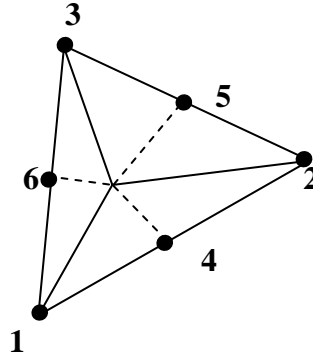


FIG. 4.4 : Élément de maillage triangulaire quadratique

Les 6 polynômes d'interpolation de Lagrange sont donnés, en fonction des coordonnées barycentriques comme suit:

$$\lambda_i = L_i(2L_i - 1) \quad i = 1,2,3 \quad (4.22)$$

$$\lambda_4 = 4L_1L_2 \quad \lambda_5 = 4L_2L_3 \quad \lambda_6 = 4L_3L_1 \quad (4.23)$$

Les polynômes définis dans l'équation (4.22) sont relatifs aux nœuds placés sur les 3 sommets et les polynômes définis dans l'équation (4.23) sont relatifs aux nœuds placés aux milieux des cotés du triangle. Les relations mathématiques suivantes permettent de calculer les dérivées des coordonnées barycentriques:

$$\frac{\partial \lambda_i(x, y)}{\partial x} = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \lambda_i}{\partial L_j} \frac{\partial L_j}{\partial x} \quad (4.24)$$

$$\frac{\partial \lambda_i(x, y)}{\partial y} = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial \lambda_i}{\partial L_j} \frac{\partial L_j}{\partial y} \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial L_i}{\partial x} = \frac{(y_{j+1} - y_{j+2})}{2\Delta} \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial L_i}{\partial y} = \frac{(x_{j+2} - x_{j+1})}{2\Delta} \quad (4.27)$$

$j = 1,2,3$ et $j + 1, j + 2$ sont calculés en modulo 3. On donne une relation très utile en termes de coordonnées barycentriques qui est valable pour l'élément triangulaire linéaire ou quadratique. Elle sera utilisée plus tard dans la simplification du calcul intégral:

$$\iint (L_1)^\alpha (L_2)^\beta (L_3)^\gamma dx dy = \frac{\alpha! \beta! \gamma!}{(\alpha + \beta + \gamma + 2)!} 2\Delta \quad (4.28)$$

α, β et γ sont des entiers.

3.1.3 Élément de Lagrange tétraédrique

L'élément tétraédrique de volume v en 3 dimensions est analogue à l'élément triangulaire linéaire. Il est représenté par 4 nœuds (FIG. 4.5).

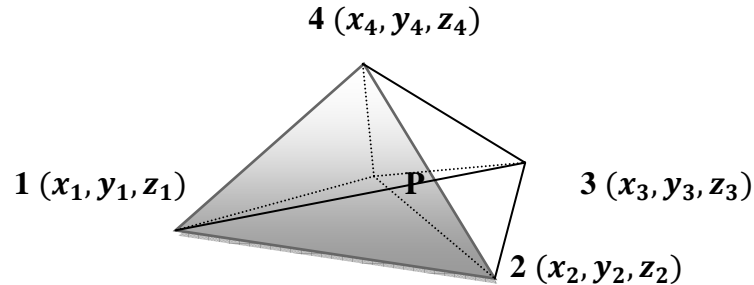


FIG. 4.5 : Élément de maillage tétraédrique

Encore une fois nous pouvons introduire, ce qu'on appelle les coordonnées volumiques ou coordonnées simples, afin de simplifier les fonctions de formes (ou bien les polynômes d'interpolation). Tout point $P(x, y, z)$ situé à l'intérieur du tétraèdre possède les coordonnées suivantes:

$$L_1 = \frac{\text{volume } P234}{\text{volume } 1234} \quad (4.29)$$

$$L_2 = \frac{\text{volume } P341}{\text{volume } 1234} \quad (4.30)$$

$$L_3 = \frac{\text{volume } P412}{\text{volume } 1234} \quad (4.31)$$

$$L_4 = \frac{\text{volume } P123}{\text{volume } 1234} \quad (4.32)$$

Le volume de l'élément entier est donné à partir de la relation suivante :

$$v = \frac{1}{6} \det \begin{vmatrix} 1 & x_1 & y_1 & z_1 \\ 1 & x_2 & y_2 & z_2 \\ 1 & x_3 & y_3 & z_3 \\ 1 & x_4 & y_4 & z_4 \end{vmatrix} \quad (4.33)$$

Autrement, les coordonnées volumiques peuvent être écrites en terme de x et y selon :

$$L_1 = \left((y_2 z_4 - y_4 z_2 + y_4 z_3 - y_3 z_4 + y_3 z_2 - y_2 z_3)x + (z_2 x_4 - x_2 z_4 + x_2 z_3 - x_3 z_2 + x_3 z_4 - x_4 z_3)y + (x_3 y_4 - x_4 y_3 + y_2 x_3 - y_3 x_2 + y_4 x_2 - y_2 x_4)z + (y_3 z_4 - y_4 z_3)x_2 - (y_2 z_4 - y_4 z_2)x_3 + (y_2 z_3 - y_3 z_2)x_4 \right) / 6v \quad (4.34.a)$$

$$\begin{aligned}
L_2 = & ((y_3z_4 - y_4z_3 + y_4z_1 - y_1z_4 + y_3z_1 - y_1z_3)x + (z_3x_4 - x_3z_4 + x_1z_4 - x_4z_1 + x_1z_3 - x_3z_1)y \\
& + (x_3y_4 - x_4y_3 + y_1x_4 - y_4x_1 + y_3x_1 - y_1x_3)z + (y_4z_3 - y_3z_4)x_1 - (y_1z_4 - y_4z_1)x_3 \\
& + (y_1z_3 - y_3z_1)x_4)/6v
\end{aligned} \tag{4.34. b}$$

$$\begin{aligned}
L_3 = & ((y_4z_2 - y_2z_4 + y_4z_1 - y_1z_4 + y_1z_2 - y_2z_1)x + (x_2z_4 - z_2x_4 + x_4z_1 - x_1z_4 + x_1z_2 - x_2z_1)y \\
& + (x_4y_2 - x_2y_4 + y_4x_1 - y_1x_4 + y_1x_2 - y_2x_1)z + (y_2z_4 - y_4z_2)x_1 - (y_1z_4 - y_4z_1)x_2 \\
& + (y_1z_2 - y_2z_1)x_4)/6v
\end{aligned} \tag{4.34. c}$$

$$\begin{aligned}
L_4 = & ((y_2z_3 - y_3z_2 + y_3z_1 - y_1z_3 + y_1z_2 - y_2z_1)x + (z_2x_3 - x_2z_3 + x_1z_3 - x_3z_1 + x_2z_1 - x_1z_2)y \\
& + (x_2y_3 - x_3y_2 + y_1x_3 - y_3x_1 + y_2x_1 - y_1x_2)z + (y_3z_2 - y_2z_3)x_1 - (y_3z_1 - y_1z_3)x_2 \\
& + (y_1z_2 - y_2z_1)x_3)/6v
\end{aligned} \tag{4.34. d}$$

Toute position à l'intérieur de cet élément est donnée selon les coordonnées suivantes:

$$x = \sum_{i=1}^4 L_i x_i \quad y = \sum_{i=1}^4 L_i y_i \quad z = \sum_{i=1}^4 L_i z_i \quad \text{avec} \quad 1 = \sum_{i=1}^4 L_i \tag{4.35}$$

Comme dans le cas bidimensionnel, les polynômes d'interpolation sont égaux aux coordonnées volumiques:

$$\lambda_i = L_i \quad i = 1, 2, 3, 4$$

Ces coordonnées simplifient grandement les intégrations sur les éléments tétraédriques. Une relation très utile aux calculs est donnée ici:

$$\iiint (L_1)^\alpha (L_2)^\beta (L_3)^\gamma (L_4)^\delta dx dy dz = \frac{\alpha! \beta! \gamma! \delta!}{(\alpha + \beta + \gamma + \delta + 3)!} 6v \tag{4.36}$$

Il faut signaler, qu'il y a des règles de maillage qu'il faut respecter, entre autres un élément de maillage ne doit pas être commun à deux milieux différents (ou phases) constituant la structure étudiée. L'élément de maillage doit être homogène du point de vue propriétés physiques.

3.2 Interpolation polynomiale

A l'intérieur de chaque élément résultant du maillage ou subdivision, la fonction modélisant le phénomène est approximée par une interpolation polynomiale par sous domaine:

$$V = \sum_i^N \lambda_i V_i$$

N représente le nombre total de nœuds d'interpolation générés dans un élément, λ_i sont les polynômes d'interpolation appelées aussi fonctions de formes et V_i sont appelées valeurs nodales.

3.3 Formulation intégrale

Le principe fondamental de la FEM consiste à trouver une base de fonctions de formes, satisfaisant l'équation aux dérivées partielles et remplissent les conditions aux limites. Pour cela, au lieu de traiter les équations aux dérivées partielles directement, la FEM utilise plutôt une formulation intégrale ou variationnelle équivalente au problème différentiel posé. Nous présentons dans ce qui suit les étapes simplifiées dans la méthode des résidus pondérés. Nous reviendrons plus loin sur ce point. Soit une équation différentielle définie sur un domaine Ω et de type:

$$Lo(u) = f \quad (4.37)$$

Lo étant l'opérateur différentiel appliqué sur la fonction à déterminer $u(x, y)$, il peut être linéaire ou non linéaire, f est une fonction connue. Dans l'approximation des résidus pondérés la solution $u(x, y)$ est approximée par l'expression:

$$u_N = \sum_{j=1}^N \lambda_j u_j \quad (4.38)$$

En remplaçant cette approximation dans l'équation (4.37), on obtient $f_N = Lo(u_N)$. La différence $Lo(u_N) - f$, appelée Résidu de l'approximation, que l'on pose égale à:

$$R = Lo(u_N) - f = Lo\left(\sum_{j=1}^N \lambda_j u_j\right) - f \neq 0 \quad (4.39)$$

L'idée de base est d'annuler ce Résidu et parmi les méthodes qui peuvent annuler une quantité dans un domaine est la méthode des résidus pondérés. Un développement mathématique plus détaillé sera donné plus loin.

4. Application aux matériaux composites

Nous avons vu que la FEM peut être appliquée à l'étude des systèmes en deux ou trois dimensions. Elle est aussi adaptée à la modélisation des matériaux composites périodiques ou aléatoires. Elle permet de calculer la permittivité effective complexe de matériaux composites à partir de la résolution de l'équation de Laplace et l'utilisation des conditions aux limites appropriées.

Soit une structure non homogène périodique à deux phases, comportant des inclusions homogènes de formes quelconques placées dans une matrice hôte. En prenant en compte les propriétés de symétrie et de périodicité, la géométrie du matériau est réduite à une cellule élémentaire [86, 87] comme le montre la **figure 4.6**. La cellule est composée de l'arrangement désiré c'est à dire d'une inclusion de permittivité ε et de la matrice de permittivité ε_m . La longueur de la cellule représente pour un arrangement périodique, la période du réseau.

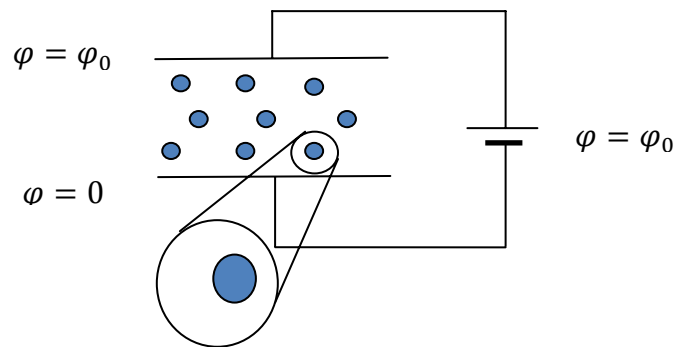


FIG. 4.6 : Schéma de principe pour le calcul de la permittivité effective d'un composite.

Ainsi, on modélise le composite par une cellule (**FIG. 4.7** et **FIG. 4.8**) assimilée à un condensateur plan soumis aux conditions aux limites adéquates. La cellule modélisant le composite est soit en 2D, de longueur L_1 et de hauteur L_2 , ou bien en 3D de longueur L_1 , de largeur L_3 et de hauteur L_2 , contenant une inclusion métallique placée dans un environnement diélectrique.

Sur les parois latérales, les conditions aux limites imposées sont $\partial V / \partial n = 0$. Sur les parois plates, on impose une différence de potentiel ($V_2 - V_1$), qui sera appliquée sur le condensateur modélisant le champ électrique extérieur appliqué suivant direction d'un des axes. Le potentiel en bas de la structure est posé V_1 alors qu'en haut le potentiel imposé est de valeur V_2 .

Dans le cadre de l'approximation quasi-statique, le champ dérive du potentiel c'est-à-dire que :

$$\vec{E} = -\vec{\text{grad}}V + \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \quad (4.40)$$

\vec{A} représente le potentiel vecteur. Comme première approximation, on le suppose négligeable. Les conditions aux limites appliquées sur les parois plates se résument en :

$\Delta V = V_2 - V_1 = -L_2 E_0 \exp(ikx)$ Cette condition peut être simplifiée, dans le cadre quasi-statique $k = 0$, et par conséquent les conditions sont réduites : $\Delta V = V_2 - V_1 = -L_2 E_0$

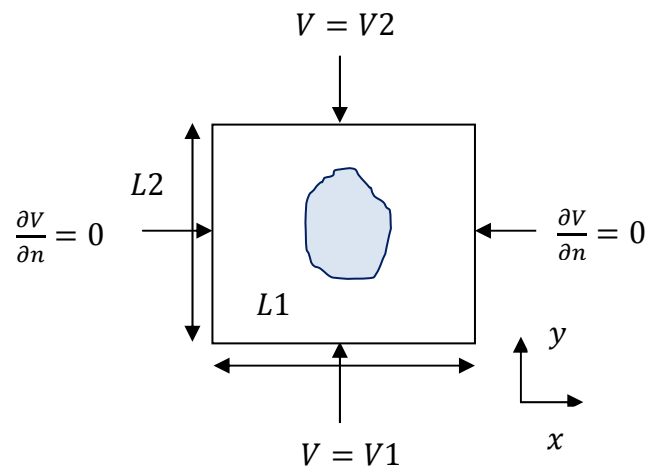


FIG. 4.7 : Modélisation d'un composite en 2D, en cellule de longueur $L1$ et de hauteur $L2$, contenant une seule inclusion.

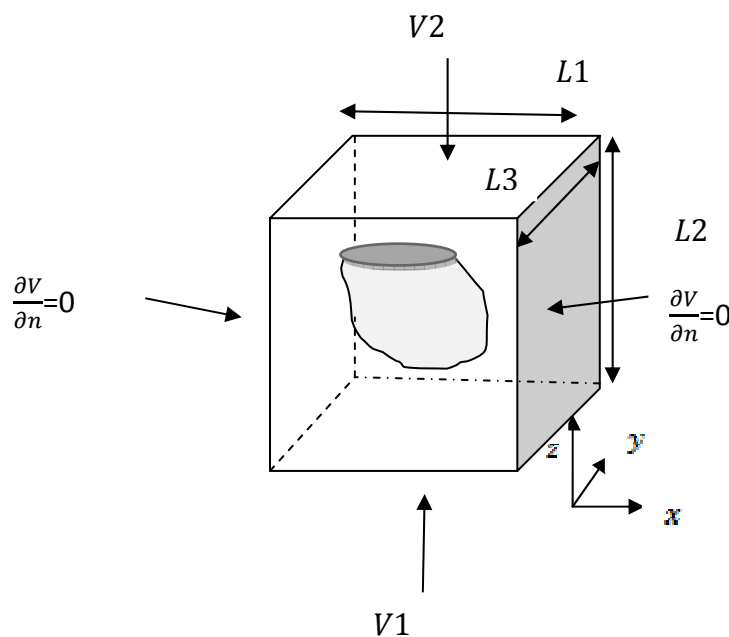


FIG. 4.8 : Modélisation d'un composite en 3D, en cellule de longueur $L1$ et de hauteur $L2$ et de largeur $L3$, contenant une seule inclusion.

Le composite (inclusions+matrice hôte) sujet de ce travail, est supposé être un milieu sans charges ni courants, mais il sera considéré comme milieu avec pertes. Par conséquent, pour un matériau avec pertes, sans charges libres ni sources de courant, les solutions numériques du problème électrostatique et par conséquent la détermination du potentiel local est basée sur la résolution de l'équation de Laplace dans un milieu non homogène suivante:

$$\vec{\nabla} \cdot (\varepsilon(r) \vec{\nabla} V(r)) = 0 \quad (4.41)$$

Où $\varepsilon(r)$ et $V(r)$ désignent respectivement la permittivité et le potentiel locaux.

Le calcul de la fonction diélectrique complexe dans la direction du champ électrique appliqué que ce soit pour des structures composites 2D ou 3D procède en trois étapes :

(1) définition des cellules élémentaires, l'espace étant rempli de l'arrangement désiré. (2) Maillage automatique de la cellule unitaire Ω contenant ainsi une grille de points permettant une bonne approximation du domaine spatial étudié. (3) calcul de la distribution du potentiel local à l'intérieur de Ω à partir des conditions aux limites adéquates.

5. Formulation du problème

Comme illustration, nous allons dans ce qui suit donner un développement mathématique dans lequel on montre comment formuler le problème grâce à la FEM. Pour cela, considérons l'équation de Laplace en 3D, qui s'écrit pour un milieu non homogène, en coordonnées cartésiennes comme:

$$\varepsilon(x, y, z) \left(\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) = 0 \quad (4.42)$$

Selon le principe de la méthode, la résolution de l'équation de Laplace dans un domaine tridimensionnel revient mathématiquement à minimiser la fonctionnelle énergie correspondant à l'énergie électrostatique dans l'espace, par rapport aux valeurs du potentiel aux nœuds des éléments du maillage :

$$\iiint \psi(x, y, z) \varepsilon(x, y, z) \left(\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) dv = 0 \quad (4.43)$$

avec dv élément de volume de l'élément fini en coordonnées cartésiennes: $dv = dxdydz$. En utilisant l'intégration par parties, cette expression devient :

$$\begin{aligned} & \iiint \varepsilon \left(\frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial z} \right) dv \\ &= \oint \varepsilon \psi \frac{\partial V}{\partial x} dydz + \oint \varepsilon \psi \frac{\partial V}{\partial y} dx dz + \oint \varepsilon \psi \frac{\partial V}{\partial z} dx dy \end{aligned} \quad (4.44)$$

Le second terme de l'expression (4.44), contient les termes représentant les conditions aux limites sur les frontières de type Neumann.

L'interpolation par sous domaines de la fonction inconnue $V(\vec{r})$ et de sa dérivée normale (composante normale du champ électrique), par des polynômes d'interpolation dans un élément tétraédrique possédant 4 points nœuds s'exprime par :

$$V = \sum_{i=1}^4 \lambda_i V_i \quad (4.45)$$

$$\frac{\partial V}{\partial n} = \sum_{i=1}^4 \lambda_i \frac{\partial V_i}{\partial n} \quad (4.46)$$

Selon la méthode de Galerkin la fonction test est choisie: $\psi = \lambda_j$, $j = 1,2,3,4$. En injectant ces expressions dans la relation (4.44), on trouve :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^4 \left[\iint \varepsilon(x, y, z) \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial x} \frac{\partial \lambda_j}{\partial x} + \frac{\partial \lambda_i}{\partial y} \frac{\partial \lambda_j}{\partial y} + \frac{\partial \lambda_i}{\partial z} \frac{\partial \lambda_j}{\partial z} \right) dx dy dz \right] V_i = \\ = \iint \varepsilon(x, y, z) \lambda_j \frac{\partial V}{\partial x} dy dz + \iint \varepsilon(x, y, z) \lambda_j \frac{\partial V}{\partial y} dx dz + \iint \varepsilon(x, y, z) \lambda_j \frac{\partial V}{\partial z} dx dy \end{aligned} \quad (4.47)$$

En balayant l'indice $j = 1,2,3,4$ on obtient un système d'équations algébrique de type :

$$[A_e] \{V_e\} = \{b_e\} \quad (4.48)$$

$[A_e]$ est la matrice élémentaire (4x4) associée à l'élément de maillage. Chaque élément matriciel est exprimé par :

$$a_{ij} = \iint \varepsilon(x, y, z) \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial x} \frac{\partial \lambda_j}{\partial x} + \frac{\partial \lambda_i}{\partial y} \frac{\partial \lambda_j}{\partial y} + \frac{\partial \lambda_i}{\partial z} \frac{\partial \lambda_j}{\partial z} \right) dx dy dz. \quad (4.49)$$

Les composantes du vecteur $\{V_e\}$ sont les inconnues aux nœuds du même élément. Le vecteur $\{b_e\}$ prend en compte les conditions aux limites imposées sur les surfaces (dans ce cas ce seront les conditions de type Dirichlet). Etant donné que la structure composite a été modélisée par un condensateur, nous avons posé les conditions aux limites: $\partial V / \partial n = 0$, sur toutes les surfaces latérales limitant ce condensateur. Par conséquent le second terme dans l'expression (4.49) s'annule. A partir des relations (4.22) jusqu'à (4.27), les éléments matriciels a_{ij} sont très facilement calculés, Nous donnons le développement des calculs dans l'annexe I. Mis à part la grandeur $\varepsilon(x, y, z)$, l'expression mathématique de ces éléments matriciels est identique pour tous les éléments de la subdivision. Il suffit donc de faire un balayage sur l'ensemble des éléments en introduisant la permittivité adéquate, correspondante aux phases du composite, dans le programme à chaque fois que l'on change d'élément.

Ensuite, l'étape suivante consiste à faire numériquement l'assemblage de toutes les matrices élémentaires aboutissant ainsi à un système matriciel global linéaire de type :

$$[A]\{V\} = \{b\} \quad (4.50)$$

Avec A : matrice globale, V : vecteur de toutes les inconnues, b : vecteur global connue.

La résolution de ce système linéaire se fait à partir de méthodes numériques classiques telles que la méthode de Gauss ou la décomposition LU (décomposition de la matrice en produit de deux matrices supérieure et inférieure), cependant étant donné la taille de la matrice qui est très grande, et dont le traitement numérique prendrait beaucoup de temps, on a opté au cours de ce travail pour des méthodes de résolution itératives telle que la méthode de Jacobi.

5.1 Calcul de la permittivité effective complexe

Ayant obtenu le potentiel électrique local $V(x,y,z)$ en chaque nœud du maillage, on procède, au calcul des grandeurs $(\partial V/\partial x), (\partial V/\partial y), (\partial V/\partial z)$ nécessaires au calcul des énergies emmagasinées et des pertes diélectriques. Le calcul des composantes du champ électrique est donné en Annexe I. L'énergie électrostatique en chaque élément de maillage est définie comme:

$$\delta W_e^k = \frac{1}{2} \iiint \varepsilon'_k(x, y, z) \left(\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) dv_k \quad (4.51)$$

Où ε'_k et v_k sont respectivement la partie réelle de la permittivité diélectrique et le volume de l'élément k . L'énergie totale est la somme des énergies de tous les éléments de nombre $NELT$:

$$W_e = \sum_k^{NELT} \delta W_e^k \quad (4.52)$$

Comme il a été cité précédemment, nous avons modélisé le matériau composite par une cellule contenant une inclusion remplissant un condensateur plan. Par conséquent la partie réelle ε'_{eff} de la permittivité effective selon la direction du champ appliqué peut être calculée à partir de l'énergie dans un tel condensateur lorsqu'une tension est appliquée à ses armatures :

$$W_e = \frac{1}{2} \varepsilon'_{eff} \frac{S_d}{L^2} (V_2 - V_1)^2 \quad (4.53)$$

où L_2 hauteur de la cellule, V_1 et V_2 les potentiels fixes sur les armatures, $S_d = L_1 \times L_3$ représente la surface des armatures de longueur L_1 et de largeur L_3 (pour les structures à deux dimensions, on prend $L_3 = 1$).

De la même manière, les pertes diélectriques sont déterminées pour chaque élément de maillage comme suit :

$$\delta P_d^k = \frac{1}{2} \iiint \omega \varepsilon_k'(x, y, z) \tan \delta_k \left(\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) dv_k \quad (4.54)$$

$$\delta P_d^k = \frac{1}{2} \iiint \omega \varepsilon_k''(x, y, z) \left(\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)^2 \right) dv_k \quad (4.55)$$

où $\tan \delta_k$ est le facteur de pertes de l'élément k à la fréquence ω , ε_k'' est la partie imaginaire de la permittivité de l'élément k . Les pertes diélectriques totales de la cellule sont calculées par sommation sur tous les éléments :

$$P_d = \sum_k^{NELT} \delta P_d^k \quad (4.56)$$

La partie imaginaire ε_{eff}'' de la permittivité effective complexe du composite est calculée à partir des pertes diélectriques totales selon la relation suivante :

$$P_d = \frac{1}{2} \varepsilon_{eff}'' \frac{S_d}{L_2} \omega (V_2 - V_1)^2 \quad (4.57)$$

Finalement, la fonction diélectrique effective complexe du composite ε_{eff} , dans le sens de l'application du champ, est donnée par sa partie réelle ε_{eff}' et sa partie imaginaire ε_{eff}'' selon:

$$\varepsilon_{eff}' = 2 \frac{W_e L_2}{S_d (V_2 - V_1)^2} \quad (4.58)$$

$$\varepsilon_{eff}'' = \frac{2 P_d L_2}{\omega S_d (V_2 - V_1)^2} \quad (4.59)$$

Remarque : Pour avoir les grandeurs relatives, il suffit de diviser les termes trouvés dans les équations (4.58) et (4.59) par la permittivité du vide ε_0 .

La méthode des éléments finis est applicable en 2D et en 3D aux matériaux composites périodiques ou non périodiques avec ou sans pertes. Cependant pour une distribution aléatoire des

inclusions, cette méthode n'est plus applicable car elle ne permet pas de résoudre un problème avec une géométrie mal définie ou compliquée à cause du nombre de cellules élémentaires distribuées aléatoirement. Généralement les nanostructures métalliques plasmoniques ou diélectriques insérées dans une matrice sans pertes, utilisées dans le domaine de la nanoélectronique ou nanooptique, la distribution des inclusions est souvent périodique.

6. Description géométrique des matériaux modèles

La fraction volumique des inclusions dans une configuration cubique simple ainsi que leurs dispositions les unes par rapport aux autres dans la matrice hôte sont deux paramètres importants dans le calcul de la fonction diélectrique effective complexe des matériaux hétérogènes. La fraction volumique des inclusions dans une cellule est donnée d'une façon générale :

$$f_p = N_p \frac{V_p}{V_T}$$

avec N_p nombre d'inclusions dans une cellule, V_p et V_T sont respectivement le volume d'une inclusion et le volume total de la cellule. Si $N_p = 1$, cela signifie que l'inclusion est considérée isolée.

Le calcul de la fonction diélectrique effective complexe est réalisé pour une configuration cubique simple avec 5 types d'inclusions: *discoïdales*, *rectangulaires*, *sphériques*, *cylindriques* et *sphéroïdales*.

6.1 Matériaux à inclusions discoïdales

Le composite est constitué d'inclusions discoïdales (d'épaisseur très négligeable) de diamètre $D=2a$, de permittivité complexe ε , disposées périodiquement dans une matrice hôte de permittivité complexe ε_m suivant une configuration carrée simple (**FIG. 4.9.a**). D'autre part étant donné la périodicité du composite, son étude se ramène à celle d'une cellule élémentaire constitué d'une inclusion discoïdale de rayon a et centrée dans le carré formant la matrice hôte de côté L (**FIG. 4.9.b**). La fraction surfacique de l'inclusion discoïdale isolée de rayon a vaut :

$$\phi_S = \frac{\pi a^2}{\pi L^2}$$

Si on veut simplifier les calculs, on peut prendre $L = 1$, ce qui revient à normaliser les dimensions de l'inclusion. La fraction surfacique de l'inclusion isolée serait: $\phi_S = a^2$

6.2 Matériaux à inclusions rectangulaires

Le composite est constitué d'inclusions rectangulaires ou carrées de longueur b de largeur a , de permittivité complexe ε et disposées d'une façon périodique dans une matrice hôte de permittivité complexe ε_m suivant une configuration carré simple (**FIG. 4.10**). L'étude des propriétés du composite se ramène à celle d'une cellule élémentaire constitué d'une inclusion rectangulaire de longueur $2b$ de largeur $2a$ et centrée dans le carré formant la matrice hôte de côté L . La fraction surfacique de l'inclusion rectangulaire isolée de longueur $2b$ et de largeur $2a$ vaut :

$$\phi_s = \frac{4ab}{L^2}$$

Ce type de matériau présente une anisotropie. La permittivité effective complexe est un tenseur, elle varie en fonction de la direction d'application du champ appliqué, elle est donc différente si l'axe de la polarisation extérieure est oy ou bien l'axe est ox (ou autre).

6.3 Matériaux à inclusions sphériques

Le composite est constitué d'inclusions sphériques de diamètre $D=2a$, de permittivité complexe ε et disposées périodiquement dans une matrice hôte de permittivité complexe ε_m suivant une configuration cubique simple (**FIG. 4.11**). L'étude du composite se ramène à celle d'une cellule élémentaire constitué d'une inclusion sphérique de diamètre $D=2a$ et centrée dans le cube formant la matrice hôte d'arête L . Les conditions aux limites sont représentées sur cette même figure. On note que la géométrie est isotrope, et la fraction volumique de l'inclusion sphérique isolée de rayon a vaut :

$$\phi_v = \frac{4\pi a^3}{3L^3}$$

6.4 Matériaux à inclusions cylindriques

Le composite est constitué d'inclusions cylindriques (nanorod ou stick) de diamètre $D=2a$ et de hauteur h , de permittivité complexe ε et disposées périodiquement dans une matrice hôte de permittivité complexe ε_m suivant une configuration cubique simple (**FIG. 4.12**). La fraction volumique de l'inclusion cylindrique isolée vaut :

$$\phi_v = \frac{\pi a^2 h}{L^3}$$

Ce composite est anisotrope. La permittivité effective complexe suivant la direction du champ appliqué selon les axes ox et oy sont égales et différentes de celle par rapport à l'axe oz .

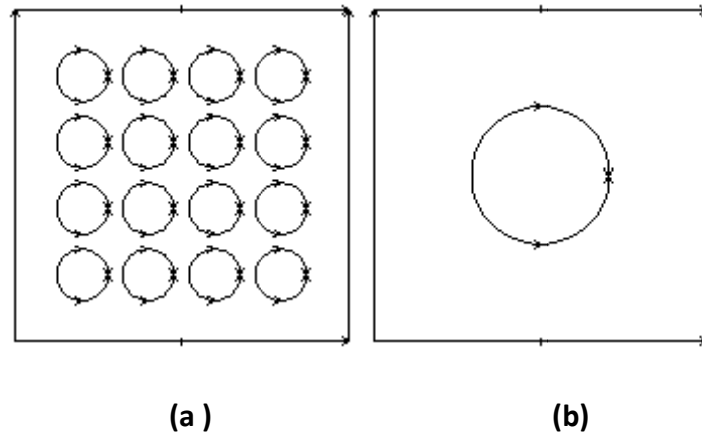


FIG. 4.9 : (a) Disposition périodique d'inclusions discoïdales dans une cellule carrée, (b) Cellule unité pour une inclusion discoïdale isolée.

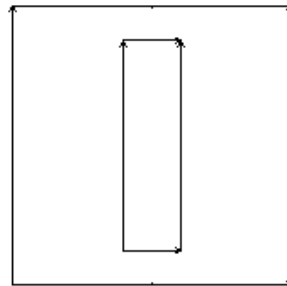


FIG. 4.10 : Cellule unité pour une inclusion rectangulaire.

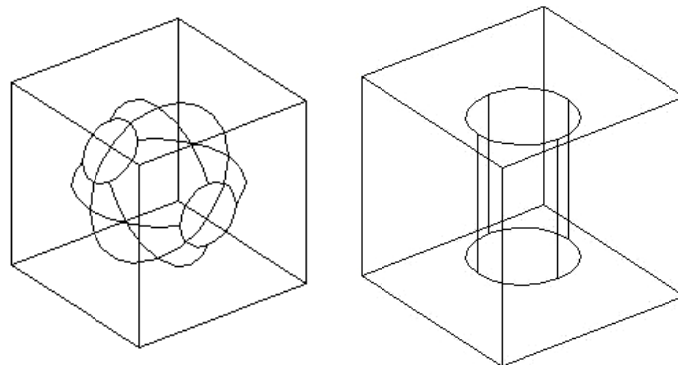


FIG. 4.11 (à gauche): Cellule unité pour une inclusion sphérique.

FIG. 4.12 (à droite): Cellule unité pour une inclusion cylindrique.

6.5 Matériaux à inclusion sphéroïdes

Le composite est constitué d'inclusions sphéroïdes avec deux demi petits axes a et c et un demi grand axe b , de permittivité complexe ε et disposées périodiquement dans une matrice hôte de permittivité complexe ε_m suivant une configuration cubique simple (**FIG. 4.13**). Là aussi, le composite est anisotrope, la permittivité effective complexe suivant la direction du champ appliqué, c'est-à-dire l'axe oz est différente de celles suivant l'axe ox et oy . La fraction volumique de l'inclusion sphéroïde isolée vaut :

$$\phi_v = \frac{4\pi abc}{3L^3}$$

6.6 Matériaux à inclusion possédant un enrobage

Les inclusions métalliques peuvent porter un ou plusieurs enrobages, en fonction du domaine d'applicabilité. On modélise sur les figures 4.14, des inclusions portant un seul shell.

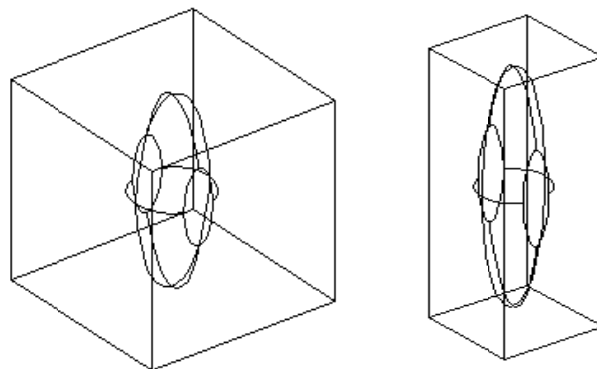


FIG. 4.13 : Cellule contenant une inclusion sphéroïdale.

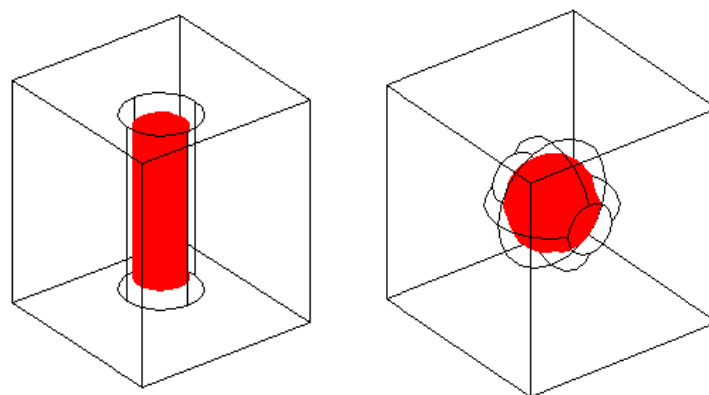


FIG. 4.14 : Modélisation de cylindre et de sphère portant un enrobage (shell).

7. Modélisation du composite

La fraction surfacique ou volumique dans une configuration cubique simple, ainsi que leurs dispositions les unes par rapport aux autres dans la matrice hôte sont deux paramètres très importants dans le calcul des permittivités effectives complexes des milieux hétérogènes. Dans le cas d'une distribution périodique des inclusions dans la matrice, la fraction calculée pour une seule inclusion isolée dans une cellule est égale à la fraction totale des inclusions par rapport au volume total de la matrice.

Remarque : On peut simuler une poly-dispersion des inclusions, en prenant non pas une seule inclusion dans une cellule mais un nombre N_0 et par conséquent, la fraction volumique serait par exemple pour des inclusions sphériques :

$$\phi_V = N_0 \frac{4 \pi a^3}{3 L^3}$$

La cellule élémentaire utilisée pour la modélisation en 2D et 3D est une cellule cubique d'arrête L , bien qu'une configuration parallélépipède soit applicable, seulement il faut en tenir compte au cours des calculs effectués. Au centre de la cellule on place l'inclusion à étudier.

Tous les géométries étudiées présentent une symétrie radiale et azimutale qui aurait pu être exploitée pour traiter que le 1/4 de la structure, ce qui a pour conséquence une réduction de la taille de la matrice du système et un affinage du maillage et une diminution du temps de calcul, cependant nous avons opté pour le traitement de toute la géométrie entière afin de pouvoir l'exploiter dans l'étude l'effet du couplage entre les inclusions.

Une des étapes essentielles dans la modélisation est le maillage des volumes (ou surfaces). Dans ce travail, nous avons utilisé le mailleur automatique existant dans la version FEMLAB sous MATLAB. Il génère automatiquement des éléments triangulaires linéaires ou quadratiques en 2D et éléments tétraédriques en 3D. Le nombre d'éléments total (NELT) générés au cours ce travail varie entre 700 et 65000 éléments. Le nombre de nœuds total (NNT) varie entre 700 et 16000 nœuds. La **figure 4.15** et la **figure 4.16**, représentent un exemple de maillage de cellules unitaires avec des inclusions discoïdales et cylindriques.

Le temps de calcul nécessaire pour une résolution dépend de la qualité du maillage et de la rapidité de la machine utilisée. Généralement pour ce type de problème, le temps d'exécution est assez court sur un PC avec processeur de type Core Duo et le temps de calcul des grandeurs inconnues varie de quelques secondes jusqu'à 2 minutes et ceci en fonction de la complexité de la géométrie étudiée.

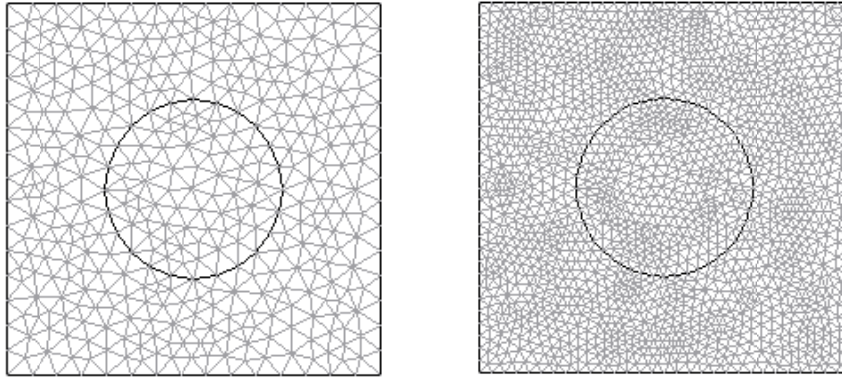


FIG. 4.15 : Exemples de maillage en 2D des cellules unitaires des matériaux modèles avec des inclusions discoïdales maillage, NNT=426 et NELT=790 (gauche) et affinement du maillage NNT=1641 et NELT=3160 (droite).

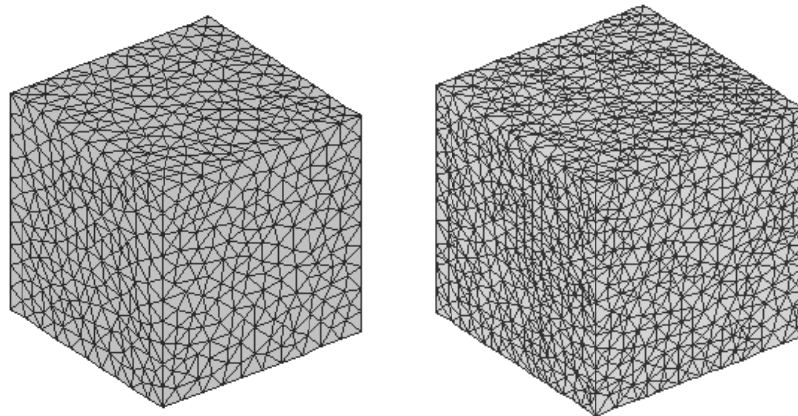


FIG. 4.16 : Exemples de maillage en 3D des cellules unités des matériaux modèles avec des inclusions cylindriques maillage NNT=3384, NELT=17011 (gauche) et affinement du maillage NNT=12008 NELT=60188 (droite).

7.1 Description du programme

L'écriture du programme est faite sous l'interface MATLAB. Pour cela nous avons utilisé le code éléments finis Comsol multiphysics FEMLAB V2.3 faisant appel à certains sous programmes déjà existants dans la bibliothèque MATLAB, nécessaires à la résolution du problème. On décrit les diverses commandes informatiques, réalisées dans le programme :

- Conception des différentes géométries (cellule, inclusions) en 2D (ou 3D).
- Maillage de la structure en 2D (ou 3D) avec choix du type de l'élément de maillage désiré.
- Introduction des propriétés physiques des différentes phases (permittivités etc..).

- Introduction des conditions aux limites adéquates.
- Assemblage et résolution du système matriciel obtenu. Etant donné la taille de la matrice, nous avons opté pour la méthode itérative de Jacobi; La résolution du système global par des méthodes directes aurait pris trop de temps.

La résolution matricielle permet d'avoir les valeurs du potentiel aux nœuds d'interpolation, les autres grandeurs telles que le champ électrique (Annexe I), l'énergie emmagasinée (Eq.(4.53)), les pertes diélectriques (Eq.(4.57)), la polarisation macroscopique (Eq.(3.17)), la fonction diélectrique effective complexe (Eqs. (4.58), (4.59)), les sections de diffusion et d'absorption, en sont déduites. Chaque valeur ou point calculé numériquement nécessite l'exécution des étapes citées précédemment.

7.2 Exemples de résultats issus de la FEM et ceux obtenus par les théories des milieux effectifs

Pour illustrer la méthode des éléments finis, nous considérons en premier lieu une cellule contenant une inclusion discoïdale isolée (o), de permittivité complexe $\varepsilon = 1 - 3i$, placée dans une matrice hôte de permittivité $\varepsilon_m = 5 - 8i$ (matrice avec pertes).

Nous calculons à partir de la FEM les partie réelle et imaginaire de la permittivité effective complexe en fonction de la fraction surfacique ϕ_s . Nous reportons les résultats de la simulation obtenus sur la figure 4.17. Nous portons sur le même graphe les différentes prédictions théoriques : Maxwell-Garnett, Wiener parallèle, Wiener perpendiculaire, Looyenga.

Les deux théories de Maxwell Garnett et de Looyenga sont en bon accord avec les résultats numériques obtenus par la FEM, dans la gamme presque entière de ϕ . La courbe de MG montre un meilleur accord. Un léger écart est perçu pour les grandes fractions. Il est bien connu que la théorie de Max-Garnett est valable pour les faibles fractions et s'applique aux distributions ponctuelles. Plus la fraction augmente plus la condensation des inclusions se produit et les interactions entre elles deviennent non négligeables.

Considérons maintenant le cas d'une inclusion isolée de permittivité $\varepsilon_p = 1$ modélisant un trou d'air, possédant différentes géométries et se trouvant dans une matrice hôte (une matrice hôte sans pertes) de permittivité ε_m de valeur différente en fonction de la forme de l'inclusion : ($\varepsilon_m = 10$ pour un disc, $\varepsilon_m = 8$ pour un carré, $\varepsilon_m = 6$ pour une sphère, $\varepsilon_m = 4$ pour un cylindre, soit dont le rapport hauteur/diamètre est égal à $h/D = 0.8$, soit $h/D = 3$).

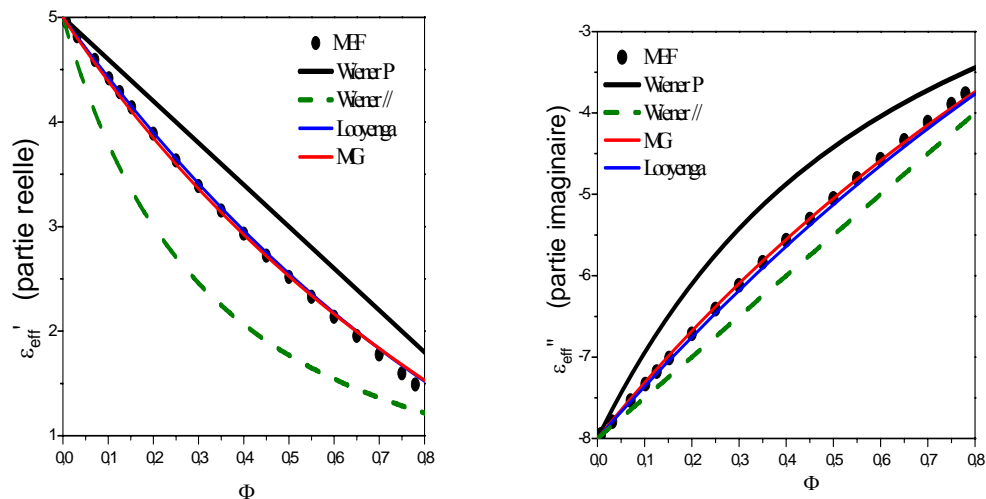


FIG. 4.17 : Variation de la permittivité effective en fonction de la fraction. Comparaison des résultats simulés par la FEM avec les formules de MG, Wiener //, Wiener \perp et Looyenga. $\varepsilon = 1 - 3i$, $\varepsilon_m = 5 - 8i$.

On calcule la fonction diélectrique complexe du composite pour ces différentes géométries en fonction de la fraction. On porte les résultats numériques obtenus sur la figure 4.18. On reporte sur le même graphe les prédictions de Maxwell -Garnett. La théorie de MG est bien posée pour les cas discoïdale et sphérique et on note une concordance totale entre les résultats numériques et théoriques pour ces cas (une différence se fait voir pour les grandes fractions ce qui est prévu).

Faute d'existence de formule analytique pour un cylindre fini (Il existe cependant des formules dans le cas où la hauteur du cylindre est très grande par rapport à son rayon), pour pouvoir procéder à une comparaison, on a choisi un rapport $h/D = 0.8$, afin de minimiser l'anisotropie, on utilise dans ce cas la formule de MG en 3D, et on note une bonne concordance entre les résultats numériques et théoriques. Cependant, si on augmente le rapport pour une valeur de $h/D = 3$, on remarque que la permittivité effective du composite est plus élevée que celle correspondant à $h/D = 0.8$. ce qui montre non pas seulement l'effet de la fraction mais aussi l'effet du facteur de forme géométrique sur la fonction diélectrique effective du composite.

Dans ce qui suit, l'effet de la géométrie de l'inclusion sur la permittivité effective d'un milieu composite est mis en évidence. Soit, donc une inclusion isolée avec différentes formes: disc, carré, ellipse ($h/D = 3$), sphère, cylindre ($h/D = 0.8$). L'inclusion possède une permittivité complexe $\varepsilon = 1 + 2i$ et elle est placée dans une matrice en verre de permittivité $\varepsilon_m = 2.25$.

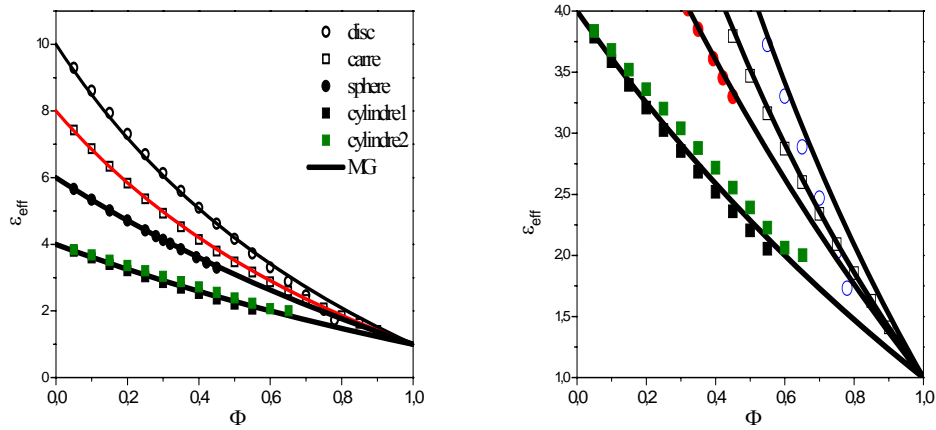


FIG. 4.18 : Variation de la permittivité effective en fonction de la fraction d'un trou d'air. Disc ($\epsilon_m = 10$), carré ($\epsilon_m = 8$), sphère ($\epsilon_m = 6$) cylindre ($\epsilon_m = 4$) avec $h/D = 0.8$ et $h/D = 3$. Comparaison des résultats MEF pour la permittivité effective avec la théorie de MG. Un zoom du graphe est donné (à droite).

On donne sur la figure 4.19, la permittivité effective en fonction de la fraction. Quand on passe d'une géométrie en 2D à une géométrie en 3D, l'effet de la forme se fait apparaître. Plus l'anisotropie est forte, plus la différence est significative. Pour cette certains formes comme la sphère, nous étions limité dans la fraction volumique, car la calotte sphérique dépasser les limites de la cellule, cependant ceci aurait plus être améliorer, en utilisant la méthode des éléments finis de frontière et non volumique [95], et donc changer totalement de formalisme.

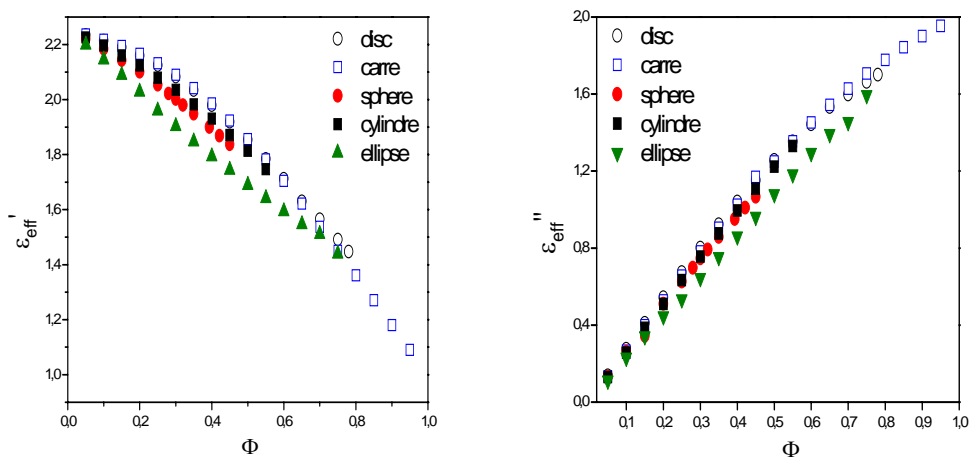


FIG. 4.19 : Résultats numériques simulés pour la permittivité effective en fonction de la fraction de l'inclusion de permittivité complexe $\epsilon = 1 + 2i$ $\epsilon_m = 2.25$, pour différentes formes d'inclusions: disc, carrée, ellipse, sphère, cylindre avec $b/2a = 0.8$.

8. La résonance plasmon de surface dans le cadre de la FEM

A partir de l'évolution de la fonction diélectrique effective complexe, en fonction de la longueur d'onde ou fréquence du champ incident, les modes de résonances qui peuvent apparaître dans le composite, sont mis en évidence.

8.1 Facteur d'atténuation et Fonction diélectrique effective

Soient κ_{eff} et n_{eff} , respectivement, les indices de réfraction et d'extinction du matériau composite, nous obtenons facilement la relation entre ces deux indices et la partie imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\kappa_{eff} = \frac{1}{2n_{eff}} \mathcal{I}m(\varepsilon_{eff}) \quad (4.60)$$

L'expression du facteur d'atténuation du composite (souvent appelé coefficient d'absorption dans le cas où la diffusion est négligeable) noté C_{ext} :

$$C_{ext} = 2 \frac{\omega}{c} \kappa_{eff} = \frac{\omega}{c} \frac{1}{n_{eff}} \mathcal{I}m(\varepsilon_{eff}) \quad (4.61)$$

ou encore:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{1}{n_{eff}} \mathfrak{I}m(\varepsilon_{eff}) = \frac{k}{n_{eff}} \mathfrak{I}m(\varepsilon_{eff}) \quad (4.62)$$

C_{ext} représente le coefficient d'atténuation (exprimé en unit en inverse de la longueur).

Il a été montré que ce coefficient est effectivement égal à la puissance absorbée par unité de volume [15]. Dans le cas où les dimensions sont faibles et la diffusion de la lumière est négligeable, le coefficient d'absorption est égale au coefficient d'extinction. Il faut noter que le coefficient d'atténuation est une grandeur optique caractérisant le matériau. Il est déterminé à partir de la partie imaginaire de sa permittivité effective. L'évolution la partie imaginaire de la permittivité effective du composite en fonction de la fréquence de l'onde incidente représente le spectre optique d'extinction.

Par conséquent la position du pic de résonance optique de ces nanostructures est prédite à partir de la théorie du milieu effectif associée à la FEM via le coefficient d'atténuation, autrement via la partie imaginaire de la permittivité effective. Dans la limite où les inclusions sont de dimensions inférieures à la longueur d'onde, chaque inclusion métallique est supposée agir indépendamment et contribue approximativement et linéairement à l'extinction totale du matériau composite. Par conséquent, le coefficient d'extinction (atténuation) à travers une densité N_j (donnée en nombre de particules par unité de volume) d'inclusions diffusantes est:

$$C_{ext} = \sum_j N_j \sigma_{ext_j} \quad (4.63)$$

On suppose que : (1) le composite possède un même type d'inclusions dont la densité N_{inc} . (2) chaque inclusion contribue de la même façon à l'atténuation totale (possède la même section d'extinction σ_{ext}), alors on peut écrire :

$$C_{ext} = N_{inc} \sigma_{ext} \quad (4.64)$$

Il est utile de relier la densité à la fraction volumique du métal dans le composite. Il faut avant tout considérer que les inclusions sont d'égales masses et égaux volumes. La fraction volumique est :

$$f = \frac{NV_p}{V}$$

Tels que N , V_p et V sont respectivement le nombre total d'inclusions, le volume d'une inclusion unique et le volume total du milieu où se trouvent les inclusions. $N_{inc} = N/V$ représente le nombre d'inclusions par unité par unités de volume (densité des inclusions). Alors $1/N_{inc}$ représente le volume moyen occupé par une seule inclusion. Par conséquent la fraction volumique des inclusions diffusantes est:

$$f = V_p N_{inc}$$

Ainsi donc, l'expression de la section d'extinction du composite s'écrit en fonction de la fraction f et du volume V_p ($V_p = 4\pi a^3/3$ pour une sphère) :

$$\sigma_{ext} = \frac{V_p}{f} \frac{k}{n_{eff}} \Im m(\epsilon_{eff}) \quad (4.65)$$

Ce principe de calcul de la section d'extinction est posé dans la cadre de la théorie de Maxwell Garnett [88-90]. Selon la relation (4.65), la section d'extinction du composite peut être trouvée à partir de la fraction et du volume de l'inclusion, de l'indice de réfraction effectif, de la partie imaginaire de la permittivité effective du milieu composite qui sont calculés à partir de la méthode des éléments finis. Cette méthode sera notée **th1**.

Cette relation reste valable pour n'importe quelles fractions mais de faibles dimensions. Généralement, l'extinction de la lumière est due essentiellement à l'absorption quand la taille des inclusions métalliques noyées dans la matrice diélectrique, sont inférieures à 80nm. Dans le cas où les dimensions sont plus grandes, la diffusion commence à augmenter et par conséquent, On ne peut discerner dans ce cas entre les quantités absorbées et diffusées. Par conséquent, nous pouvons utiliser la méthode suivante pour calculer les sections d'absorption et de diffusion.

8.2 Section optiques

En appliquant, les théorèmes optiques pour les particules de dimensions petites par rapport à la longueur de l'onde, que l'on rappelle être:

$$\sigma_{dif} = \frac{k^4}{6\pi} |\tilde{\alpha}|^2$$

$$\sigma_{ext} = k \Im m[\tilde{\alpha}]$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dif}$$

On rappelle que, la polarisabilité de l'élément diffusant, est donnée par l'équation suivante :

$$\tilde{\alpha} = \frac{\vec{P}}{\varepsilon_0 \varepsilon_m \vec{E}} V_p \quad (4.66)$$

Si le milieu est isotrope, la polarisabilité de l'inclusion est la même dans toutes les directions, cependant si le milieu présente une anisotropie quelconque, alors l'équation (4.66) sera relative à la direction de la polarisation.

Comme cité précédemment, la résolution de l'équation de Laplace dans la structure inhomogène, permet la détermination de plusieurs grandeurs entre autres, le vecteur de polarisation macroscopique (Eq. (3.17)). L'équation (4.66), permet donc le calcul de la polarisabilité de l'inclusion à partir de son volume, du champ local et de la polarisation macroscopique. Les sections d'extinction, de diffusion et d'absorption sont donc calculées à partir de la FEM. Cette méthode sera notée **th2**.

9. Conclusion

L'utilisation de la théorie effective, est assez puissante pour décrire les paramètres de la résonance, cependant la permittivité effective est calculée sur une seule cellule de l'ensemble de la structure inhomogène. Ce qui signifie que la permittivité effective de l'ensemble du milieu est différente de la permittivité calculée localement dans une cellule, elle dépend de la périodicité et de certains paramètres effectifs. Elles seront égales, si le milieu composite est 'infini'. La constante diélectrique ramenée à une moyenne, représente seulement la réponse des particules ou bien les propriétés locales, et par conséquent ne peut pas être employée comme paramètre matériel du milieu effectif. Afin d'installer un rapport entre les réponses de particules et les comportements de système macroscopique pour des matériaux composites artificiels composés de structures périodiques. Ce point est important lorsque, on s'intéresse au mode de propagation (régime cristal) dans le matériau. Une étude détaillée sur le sujet est donnée dans [52, 76, 91].

Dans ce chapitre nous avons présenté les principes de base de la méthode des éléments finis numérique FEM. Nous avons dégagé le principe du calcul de la RPS à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique ou à partir de la polarisation de la structure étudiée. Ceci nous permettra d'évaluer l'influence de la géométrie, de la fraction, du contraste de la permittivité des phases, de la nature des phases sur les propriétés optiques de nanostructures métalliques composites.

Chapitre 5

Chapitre 5

RESULTATS DE LA SIMULATION

1. Introduction

La validation de la MEF dans le chapitre précédent, autorise son application à la détection de la résonance optique via la fonction diélectrique complexe du composite. Cependant notre étude sera restreinte à des systèmes pour lesquels la répartition des inclusions métalliques dans la matrice hôte est figée, l'autre hypothèse fondamentale qu'il est nécessaire de rappeler dès à présent est celle de l'approximation quasi-statique. Mis à part ces deux hypothèses, la généralité de l'approche par la méthode des éléments finis permet la considération d'un large spectre de problèmes ouverts dans l'étude des propriétés des structures inhomogènes.

D'un point de vue physique, les propriétés optiques d'une nanoparticule métallique sont sous la dépendance des résonances plasmons, elles mêmes sous l'influence de la géométrie de la nanoparticule et du milieu environnant. De plus dans les réseaux de nanoparticules, les couplages électromagnétiques entre composantes induisent des effets modifiant sensiblement le profil de la résonance par l'intermédiaire du pas du réseau.

L'objectif fondamental de ce chapitre est de présenter une étude numérique accompagnée d'une comparaison théorique, sur les influences de paramètres géométriques et physiques de

l'inclusion sur les propriétés optiques via la fonction diélectrique effective de structures hétérogènes 2D et 3D, à deux phases ou trois phases.

2. Méthodologie de calcul de la résonance optique

La distinction entre résonance intrinsèque (RI) et extrinsèque (RE) apparaît naturellement lorsque l'on considère séparément l'effet de la géométrie de l'inclusion et celui de sa dépendance fréquentielle de la permittivité. Pour un assemblage donné d'inclusions, la résonance est intrinsèque, et elle se produit pour un assemblage de diélectriques de forme bien définie et de fraction bien déterminée.

Cependant, pour déterminer le mode extrinsèque, appelé résonance optique en réponse à une onde lumineuse, il faut tenir compte de la dépendance fréquentielle de la permittivité. Ceci est possible analytiquement en choisissant un des modèles cités dans le chapitre 1, décrivant la permittivité de l'inclusion métallique.

Avant de présenter les résultats de notre simulation, on trace sur la figure 5.1, les prédictions théoriques (Max Garnett (Eq. (3.28)), Looyenga (Eq. (3.33)), Burgemann (Eq. (3.31)), Wiener \parallel (Eq. (3.35)) et Wiener \perp (Eq. (3.34))), pour le calcul de la fonction diélectrique effective d'un composite formé d'inclusions discoïdales métalliques.

La résonance optique est déterminée à partir du pic qui se réalise dans la partie imaginaire de la permittivité effective, en parallèle avec la décroissance de la partie réelle. La position de la RPS est définie lorsque le maximum est atteint.

Dans ce cadre, deux formules seulement donnent l'allure correcte de la résonance optique, la théorie de Maxwell Garnett et celle de Wiener perpendiculaire. On note un écart de 365meV, entre les pics de résonance déterminés à partir de la partie imaginaire de la permittivité effective. Une simple investigation numérique a montré que cet écart est dû au fait que la théorie MG tient compte du facteur de dépolarisation, puisqu'en annulant ce terme, le résultat obtenu par la formule de MG est conforme avec celui de Wiener \perp .

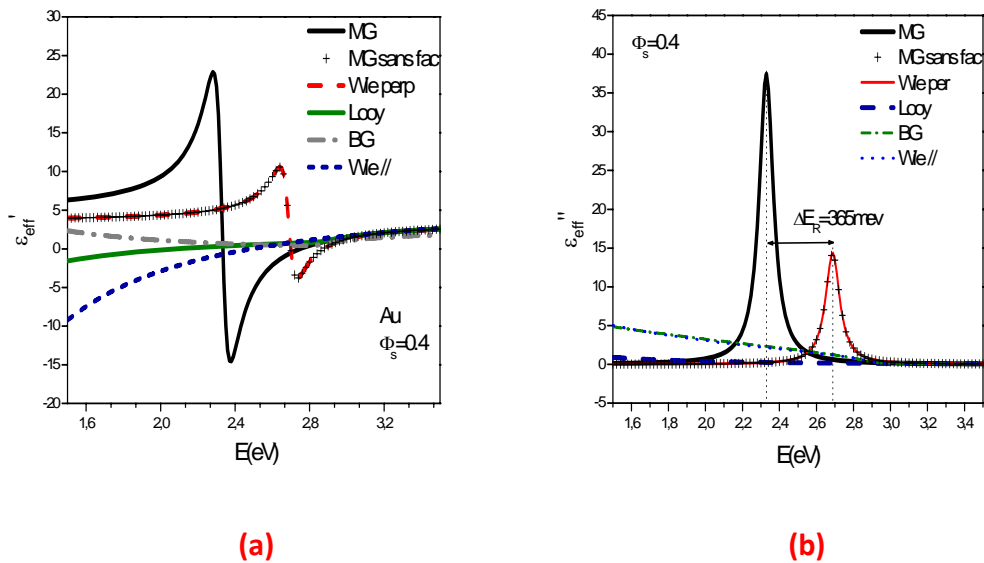


FIG. 5.1 : Prédictions théoriques de l'évolution de la fonction diélectrique effective (parties réelle (a) et imaginaire (b)) en fonction de l'énergie photonique, pour une inclusion en or, de diamètre $D=20\text{nm}$ et de permittivité décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$), placée dans une matrice hôte de permittivité $\epsilon_m = 2.25$, la fraction surfacique $\phi = 0.4$. Une comparaison est faite entre la théorie de MG, de Looyenga, de Burgemann, de Wiener \parallel et Wiener \perp . La formule de MG avec un facteur de dépolarisation nulle est tracée aussi.

3. Inclusions discoïdales

Considérons un composite modélisé par une cellule carrée, contenant (4X4) inclusions discoïdales (FIG. 5.2), de même diamètre, de permittivité décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$), placées dans une matrice hôte de permittivité ϵ_m et de fraction surfacique $\phi_s = 0.3$. Il est assez judicieux de se référer à une géométrie d'inclusion discoïdale, car dans ce cas, le facteur de dépolarisation est connu de façon exacte. On tient à observer que nous avons pris cette configuration de 16 inclusions régulièrement espacées avec des distances inter-particules non précisées au préalable.

Aux Figures 5.3, nous avons reporté les résultats numériques par FEM, de la permittivité effective complexe (ϵ_{eff}) en fonction de l'énergie photonique du champ appliqué dans le matériau composite, et ceci pour deux types de métaux, l'or et l'argent. Nous avons considéré une bande d'énergie comprise entre 0.5eV et 6eV (une bande de 200nm à 2400nm). Ces figures montrent l'apparition d'un mode de résonance, lorsque la partie réelle (FIG. 5.3.a) qui représente la réfraction, commence à décroître et la partie imaginaire (FIG. 5.3.b) qui représente l'extinction commence à croître. Sur toute la bande des énergies, on note la présence d'un seul pic de résonance.

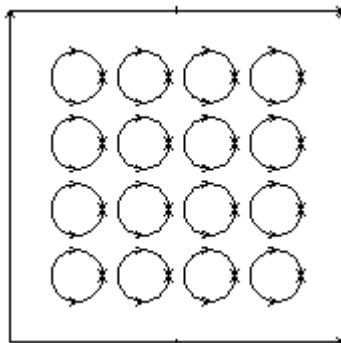


FIG. 5.2 : Schéma d'une cellule contenant (4X4) inclusions discoïdales de même diamètre $D=20\text{nm}$. La fraction surfacique de ces inclusions est $\phi_S = 0.3$.

Une comparaison avec l'équation de MG (disque $A=1/2$), montre éventuellement un bon accord entre elle et les résultats par simulation FEM. Les valeurs des fréquences du mode résonant, nous semblent en accord avec ceux obtenus par le modèle quasi-statique. Le phénomène de résonance plasmon de surface se manifeste au voisinage de $E_R \approx 3.2 \text{ eV}$ pour l'argent et $E_R \approx 2.5 \text{ eV}$ pour l'or.

Il est donc nécessaire de mieux cerner la résonance en affinant le pas des calculs. Pour cela, nous reportons de nouveau les résultats numériques et analytiques sur la figure 5.4, mais dans une bande de fréquences plus étroites. En premier lieu, on observe que les courbes (que ce soit pour l'or ou l'argent) sont de mêmes allures, mais il existe cependant un décalage entre les courbes. L'écart entre les pics de la RPS est trouvé être d'environ 31.25 meV pour l'or et 80 meV pour l'argent. L'écart est plus grand dans le cas de l'argent qui est un métal plus dissipatif.

Nous savons que la formule de Maxwell Garnett ne tient pas compte des interactions entre particules et que les inclusions sont considérées comme isolées. Nous supposons éventuellement que cet écart est dû à la proximité des 16 inclusions dans le même voisinage.

Dans ce contexte et pour procéder à une comparaison plus rigoureuse des prévisions de nos simulations avec l'équation de MG, nous considérons, une seule inclusion dans une cellule (elle sera supposée comme isolée), dont la fraction surfacique et le diamètre sont gardés les mêmes. Nous reportons, sur la même figure 5.4, les résultats numériques obtenus. Curieusement, la méthode FEM conduit à une excellente correspondance quantitative avec l'équation de MG sur la gamme entière de fréquences. Un mode de résonance se produit pour l'or à la fréquence de $E_R \approx 2.41 \text{ eV}$ (longueur d'onde $\lambda \approx 513\text{nm}$) et pour l'argent $E_R \approx 3.18 \text{ eV}$ ($\lambda \approx 567\text{nm}$). Ces valeurs correspondent à des inclusions discoïdales.

Par conséquent, pour simuler des particules sans interactions mutuelles, il est plus judicieux de ne prendre qu'une seule inclusion par cellule. Si par contre, on voudrait étudier les poly-dispersions ou les effets de couplage, deux ou plusieurs inclusions sont insérées dans la même cellule.

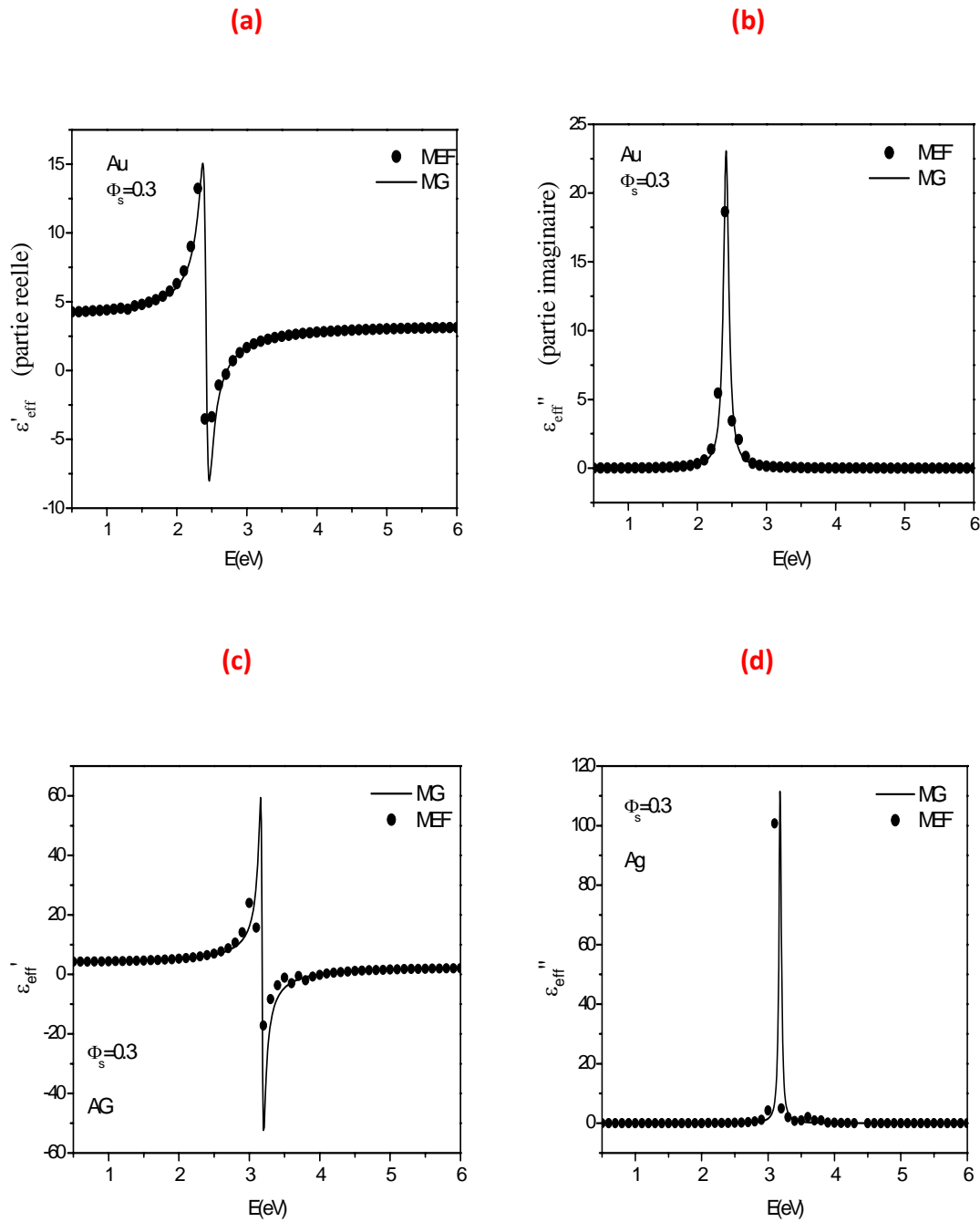


FIG. 5.3 : Evolution de la fonction diélectrique complexe en fonction de l'énergie photonique, d'un composite dont la cellule contient 16 inclusions discoïdales, de même diamètre $D=20\text{nm}$, de permittivité décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$), et placées dans une matrice hôte de permittivité $\epsilon_m = 2.25$. $\phi_S = 0.3$. Comparaison des résultats numériques (points noirs), avec les valeurs déduites de l'équation de MG (ligne solide).

Pour l'or, parties réelle (a) et imaginaire (b). Pour l'Ag, parties réelle (c) et imaginaire (d).

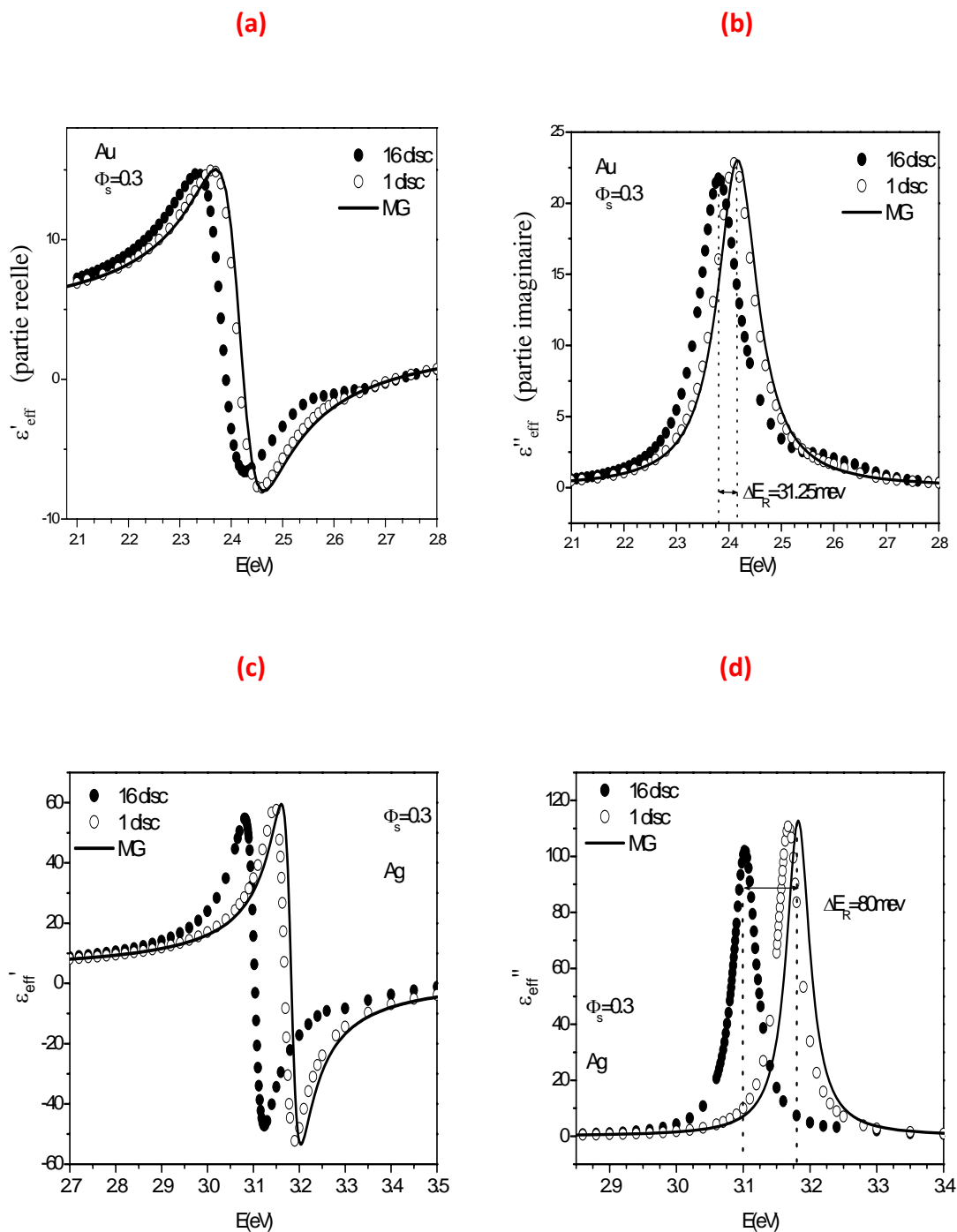


FIG. 5.4 : Evolution de la fonction diélectrique effective complexe. En haut (inclusions en Au) en bas (inclusions en Ag). Les résultats numériques par FEM pour 16 inclusions (points noirs), pour 1 inclusion (cercle) et le résultat théorique MG (ligne). $D=20\text{nm}$, $\epsilon_m = 2.25$, $\phi_s = 0.3$ Pour l'or, parties réelle (a) et imaginaire (b). Pour l'Ag, parties réelle (c) et imaginaire (d)

Comme illustration, on reporte sur les figures 5.5, la cartographie de la distribution du potentiel dans la cellule contenant 16 disques en or, avant et après la RPS. Ces figures montrent la forte polarisation de toutes les inclusions au voisinage de la RPS. Sur les Figs. 5.6, nous donnons la distribution du potentiel pour une seule inclusion. Nous voyons que la polarisation est maximale, au voisinage de la résonance et que le gradient du potentiel est renforcé.

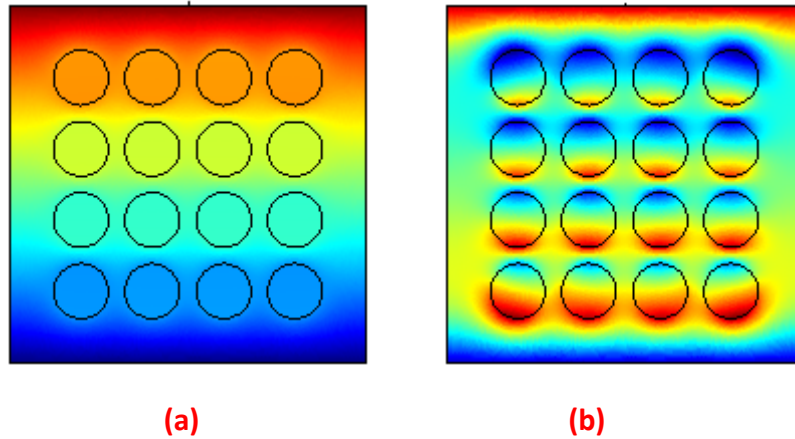


FIG. 5.5 : Cartographie du renforcement du potentiel dans une cellule contenant 16 inclusions discoïdales en or de diamètre $D=20\text{nm}$ et de permittivité décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$), la permittivité de la matrice $\epsilon_m = 2.25$, la fraction surfacique $\phi_S = 0.3$. (a) état non résonant. (b) état résonant.

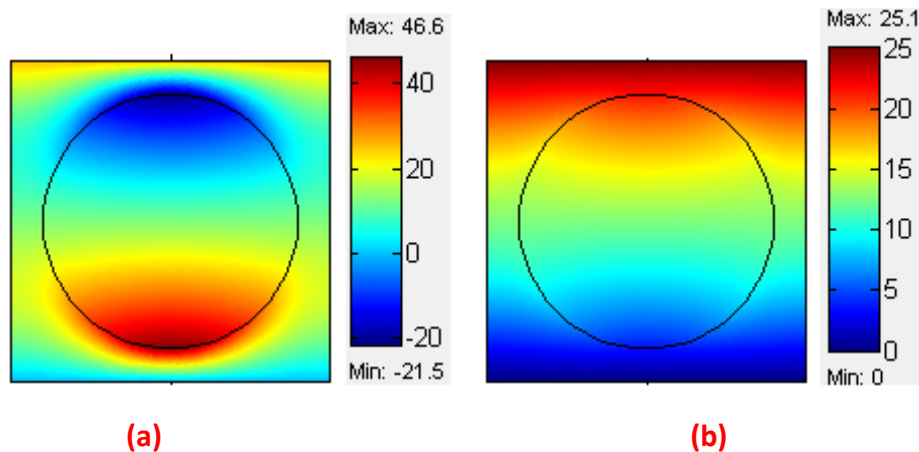


FIG. 5.6 : Cartographie du potentiel dans une cellule avec une inclusion isolée en Au, de diamètre $D=20\text{nm}$ et de permittivité décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$), la permittivité de la matrice $\epsilon_m = 2.25$, la fraction surfacique $\phi_S = 0.5$.

(a) état résonant excité par une énergie égale à $E = 2.1\text{eV}$.

(b) état non résonant, $E = 3\text{eV}$. Les valeurs du potentiel sont représentées par des couleurs codées selon la barre située à droite.

Pour analyser les propriétés de la RE (extrinsèque) de ce type d'hétéro-structures, il est également instructif d'observer comment le champ local évolue dans ces configurations spatiales. La connaissance du potentiel nous a permis de calculer le champ électrique par éléments finis. Ces tracés topographiques du potentiel et du champ nous permettent de visualiser le comportement et les changements qui peuvent se produire au cours de la RPS et essentiellement au cours du couplage entre les modes quand les particules ne sont plus isolées et interagissent entre elles.

Comme illustration nous présentons dans les différentes figures l'évolution spatial du champ électrique local $\vec{E}(r)$. Comme modèle, on considère un réseau 2x2 inclusions en or de formes discoïdales ($\phi_S = 0.3$). Le champ électrique appliqué est parallèle à l'axe (oy). On donne sur la figure 5.7, l'évolution spatiale de la composante E_x , pour deux états, l'un non résonant et l'autre résonant. Cette composante ne subit pratiquement pas de variation, cependant, la composante E_y donnée sur la figure 5.8 est très exaltée à la RPS. Le champ électrique est distribué essentiellement au voisinage surfacique de l'inclusion.

La figure 5.9 représente la cartographie du module du champ électrique local, qui dans un état résonant est cinq fois amplifié par rapport à sa valeur dans un état non résonant. La figure 5.10, montre ce même phénomène pour un nombre d'inclusions égal à 16. La non uniformité de la distribution du champ électrique local ressort clairement de ces figures. Les changements de la réponse optique sont une conséquence directe des effets du champ local.

Dans notre étude, le champ appliqué est supposé agir partout de la même manière, autrement dit il est distribué uniformément sur toute la cellule. Or du point de vue pratique, la connaissance de la position de l'application du champ incident pose un problème pour les personnes qui utilisent la modélisation numérique. Généralement le champ appliqué est pris situé en une région avant l'inclusion et le champ local induit serait focalisé derrière cette inclusion, selon le principe de la diffusion de Mie et par conséquent, le champ électrique local serait exalté et focalisé surtout derrière la particule diffusante. Ces différentes cartographies montrent l'exaltation et la focalisation du champ au voisinage de l'inclusion.

Le faisceau focalisé appelé jet photonique, survient quand le point de focalisation est située juste sur ou juste derrière la surface de la particule diffusante. Il atteint une très grande intensité, peut rester avec une largeur inférieure à la longueur d'onde sur plusieurs longueurs d'onde de propagation et à une faible divergence.

L'exaltation du champ électrique à travers les inclusions de métaux nobles, est très exploitée maintenant dans les applications spectroscopiques. La spectroscopie de Raman engage la diffusion inélastique de la lumière par les molécules. Cette diffusion est caractérisée par un décalage fréquentiel, dû à l'excitation des modes vibratoires. Des informations détaillées sur la structure de la molécule peuvent être glanées grâce à cette technique. La difficulté principale avec la méthode est que les sections efficaces de diffusion sont extrêmement petites, de sorte qu'un grand nombre de molécules

soient nécessaires pour obtenir des spectres convenables. Cependant, si la molécule est adsorbée sur une nanoparticule métallique (surtout les métaux nobles dont la réponse optique est située dans le visible), le champ électrique exalté auprès de la surface peut être exploité pour produire un rapport optique très grand dans le champ excitant de l'effet Raman. L'effet Raman exalté (surface enhanced Raman scattering, SERS) a été observé pour la première fois à partir de particules colloïdales.

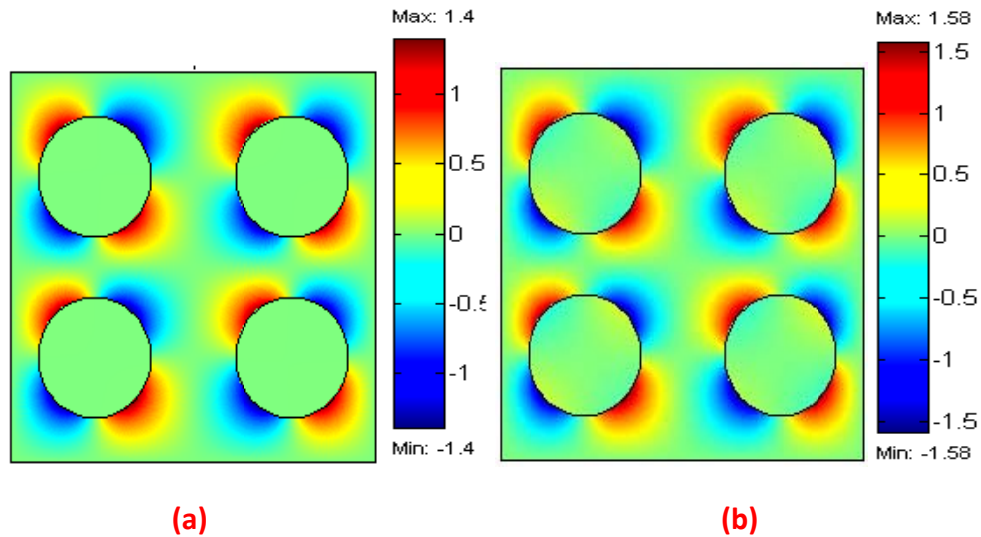


FIG. 5.7 : Cartographie du renforcement de la composante du champ local E_X pour un réseau carré de 4 inclusions, $\phi_S = 0.3$

(a) état non-résonant excité par une énergie égale à $E = 0.5eV$
 (b) état résonant excité par une énergie égale à $E_R = 2.35eV$. Les valeurs du E_X sont représentées par des couleurs codées selon la barre située à droite.

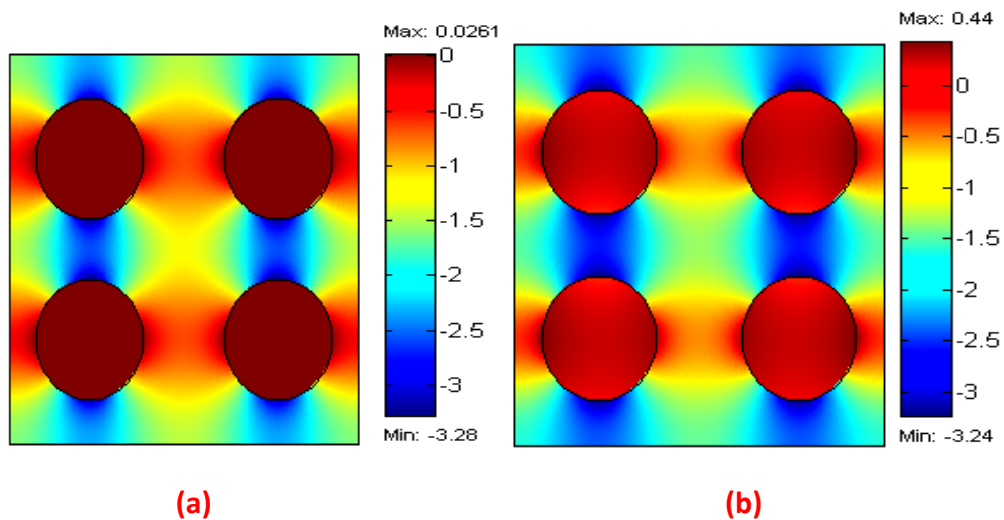


FIG. 5.8 : Idem que la FIG. 5.9 Cartographie du renforcement de la composante E_Y du champ local.

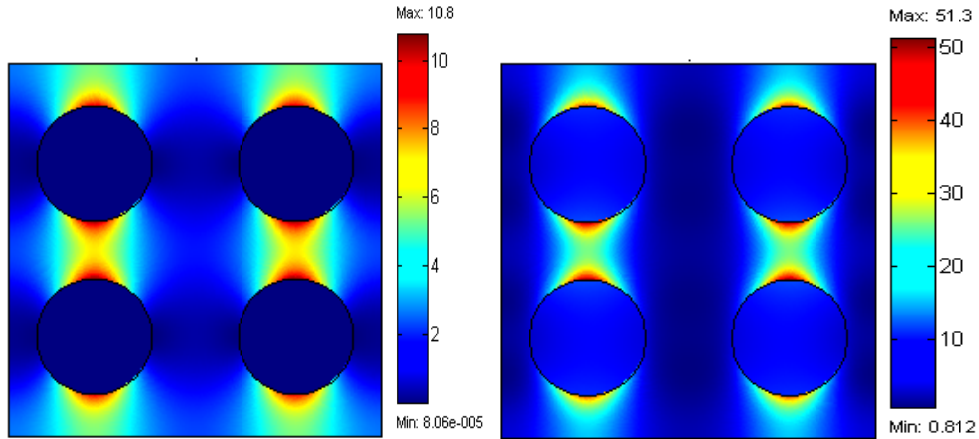


FIG. 5.9 : Cartographie du renforcement du module du champ local $|\vec{E}(r)|$ pour un réseau carré de 4 inclusions, $\phi_S = 0.3$

(a) état non-résonant excité par une énergie égale à $E = 0.5eV$

(b) état résonant excité par une énergie égale à $E_R = 2.35eV$. Les valeurs du module du champ sont représentées par des couleurs codées selon la barre située à droite.

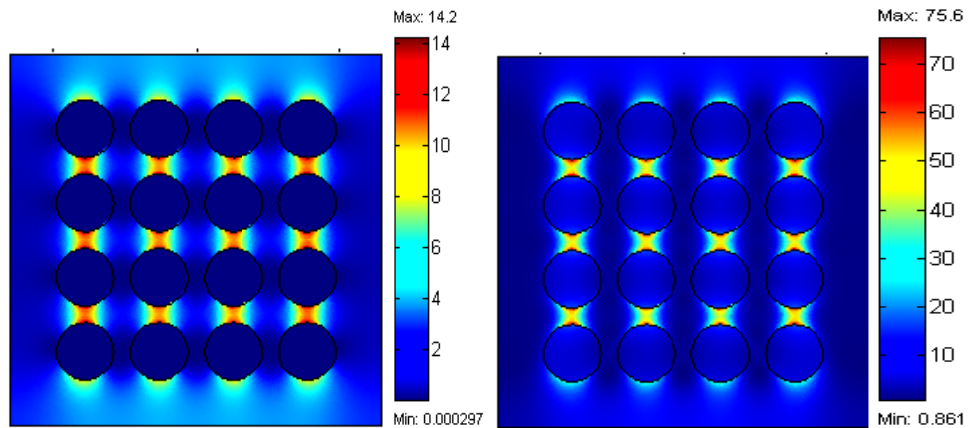


FIG. 5.10 : Cartographie du renforcement du module du champ local $|\vec{E}(r)|$ pour un réseau carré de 16 inclusions, $\phi_S = 0.3$

(a) état non-résonant excité par une énergie égale à $E = 0.5eV$

(b) état résonant excité par une énergie égale à $E_R = 2.35eV$

3.1 Effet du Couplage

Dans cette section, nous allons étudier l'effet du couplage sur les propriétés optiques. Nous allons en premier lieu voir l'effet de la distance inter-particule sur la distribution spatiale du potentiel et du

champ électrique local, et sur la position de la RPS. Ensuite nous verrons son effet sur la fonction diélectrique effective.

Pour simuler le couplage, on considère deux types de configurations, la première donnée dans la figure 5.11.a représente un arrangement de deux inclusions discoidales en or, proches l'une de l'autre et rangées de façon perpendiculaire par rapport au champ appliqué. La configuration (FIG. 5.11.b) représente un arrangement de deux inclusions discoidales placées parallèlement au champ appliqué.

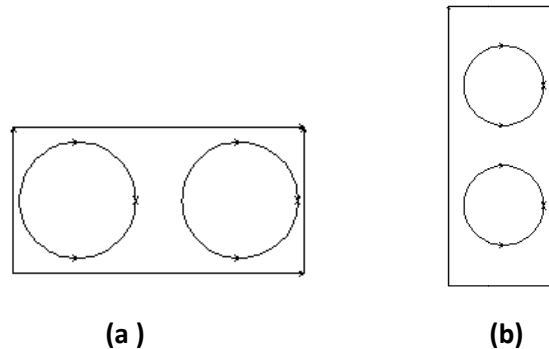


FIG. 5.11 : Les deux discs sont rangés de façon perpendiculaire au champ électrique appliqué selon l'axe(oy) **(a)** et sont rangés de façon parallèles au champ **(b)**.

On reporte sur la figure 5.12, les résultats de la simulation pour l'évolution de la fréquence du mode résonant (RPS) en fonction de la distance inter-particule, selon les deux configurations citées précédemment. On observe, que lorsque la distance entre les deux inclusions diminue dans la configuration (a), la RPS se produit plus vers le bleu. Par contre, si la distance interparticules diminue dans la configuration (b), la RPS est décalée vers le rouge. Il faut aussi relever que le décalage dans la config. 5.11.b est plus intense (on note un décalage relatif de 0.012) que celui de la config. 5.11.a (on note un décalage relatif de 0.0009). Ces constatations concordent avec ceux trouvés dans [94].

Ce qui signifie que la position de la résonance optique dépend de la direction de la polarisation extérieure par rapport à la répartition et à la condensation des inclusions et qu'elle peut être "shiftée". Ces décalages sont essentiellement dûs au couplage qui se produit entre les composantes, puisque pour des distances supérieurs ou égales à 15nm (qui est de l'ordre du diamètre du disque), les fréquences de résonances sont pratiquement invariantes.

Tout changement dans la direction de la polarisation extérieure peut engendrer des décalages fréquentiels larges ainsi qu'une diminution dans le champ électrique local et par suite une diminution de l'exaltation. Cet effet serait plus significatif si les inclusions sont tridimensionnels.

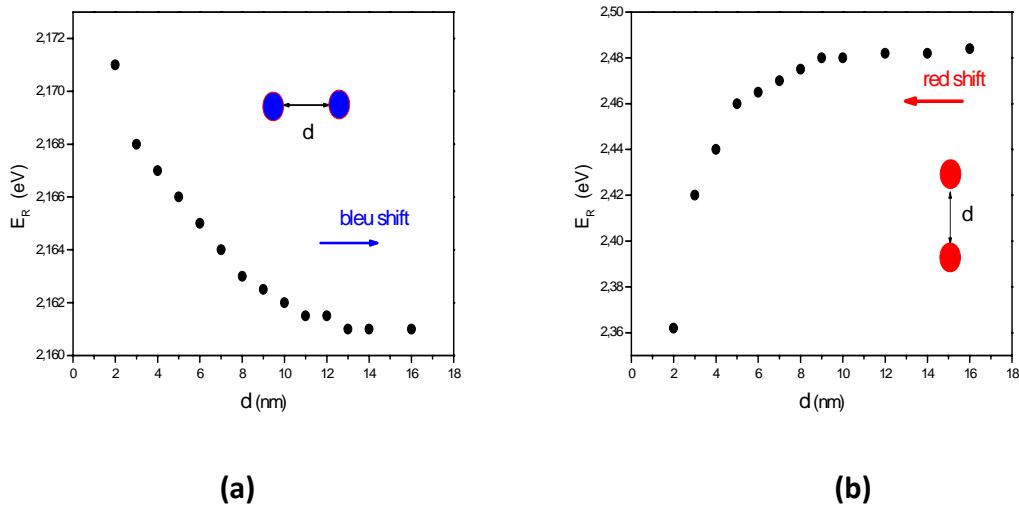


FIG. 5.12 : Fréquence de résonance en fonction de la distance d entre deux particules. La courbe (a) représente le cas de deux disques rangés perpendiculairement au champ incident. La courbe (b) représente le cas de deux disques rangés parallèlement au champ.

On s'intéresse maintenant à voir le comportement du champ électrique local lors du couplage. Sur la figure 5.13, on reporte la distribution spatiale de l'intensité du champ électrique $|\vec{E}(r)|$ obtenue par FEM, au voisinage du mode résonant. On voit bien sur ces cartographies, l'exaltation et le confinement du champ électrique entre les deux particules et le très fort couplage qui se produit au fur et à mesure que la distance diminue. Cette exaltation dépend fortement de la distance entre particule ou bien du rapport $\gamma = \text{diamètre}/\text{distance}$.

Généralement pour décrire ce phénomène dans les métamatériaux, on introduit le facteur d'exaltation qui peut être obtenu en calculant simplement la grandeur $G_R = |\vec{E}(r)/E_0|^4$, dans une cellule du réseau, E_0 étant l'amplitude du champ appliqué.

Des modifications simples sur certains paramètres géométriques, entre autres sur la distance interparticules autrement sur la périodicité du composite, pourraient être la cause de l'apparition de modes hybrides plasmoniques. Ces modes sont générés à partir du champ de couplage électromagnétique très fort interagissant entre les nanoinclusions. Dans pareilles géométries, ces spectres et ce chevauchement spatial entre modes plasmoniques individuels supportés par deux ou plusieurs nanoparticules vont interférer de façon cohérente pour produire de nouveaux modes mixtes, représentant ainsi les modes propres du système couplé. Ce système de nanoparticules contribuant à la structure hybride n'est plus décrit comme la somme de particules résonantes mais doit être considéré comme une entité nouvelle et singulière. En fait dans la situation de ce fort couplage, les propriétés

optiques associées au système hybride sont uniques et ils sont éventuellement des composantes puissantes dans la conception de nouvelles fonctionnalités optiques.

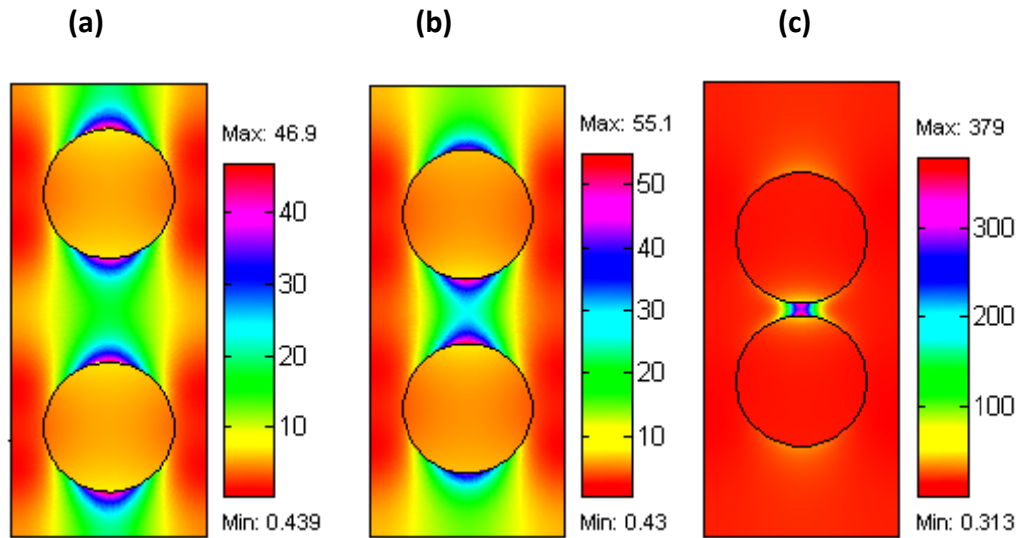


FIG. 5.13 : la distribution de l'intensité du champ électrique $|\vec{E}(r)|$ du mode résonant, à travers deux nanoparticules, pour 3 distances inter-particules : (a) $\delta_y = 16nm$ ($\gamma = 1.25$), (b) $\delta_y = 10nm$ ($\gamma = 2$) et (c) $\delta_y = 2nm$ ($\gamma = 10$). $\epsilon_m = 2.25$, $D = 20nm$.

On s'intéresse maintenant à voir l'effet du couplage sur la permittivité effective. Le nombre de particules contenues dans une cellule n'a aucun effet sur la fonction diélectrique effective, si elles sont suffisamment séparées (monodispersées ou isolées). Ceci est traduit par la figure 5.14, à partir de la simulation FEM.

Cependant, ceci n'est pas le cas pour des inclusions qui interagissent entre elles, comme il a été montré précédemment. Nous allons donc, considérer 4 types de configurations pour schématiser le couplage:

- *Config.1* : 4 discs dans une cellule selon la figure 5.15.a, de diamètre $D = 20nm$, placés dans une matrice hôte $\epsilon_m = 2.25$, de permittivité décrite par le modèle DCP. On désigne δx et δy les distances entre les particules respectivement dans le sens de (ox) et de (oy). On choisit dans cette configuration : $\delta x = \delta y = 6nm$, $\phi_S = 0.5$.
- *Config.2* : 4 discs dans une cellule selon la figure 5.15.a, de diamètre $D = 20nm$, de permittivité décrite par le modèle DCP. $\epsilon_m = 2.25$, $\delta x = 15nm$, $\delta y = 2nm$. $\phi_S = 0.5$.
- *Config.3* : 2 discs dans une cellule selon la figure 5.15.b, de diamètre $D = 20nm$, de permittivité décrite par le modèle DCP. $\epsilon_m = 2.25$, $\delta x = 2nm$. $\phi_S = 0.5$.
- *Config.4* : 2 discs dans une cellule selon la figure 5.15.c, de diamètre $D = 20nm$, de permittivité décrite par le modèle DCP. $\epsilon_m = 2.25$, $\delta y = 2nm$. $\phi_S = 0.5$.

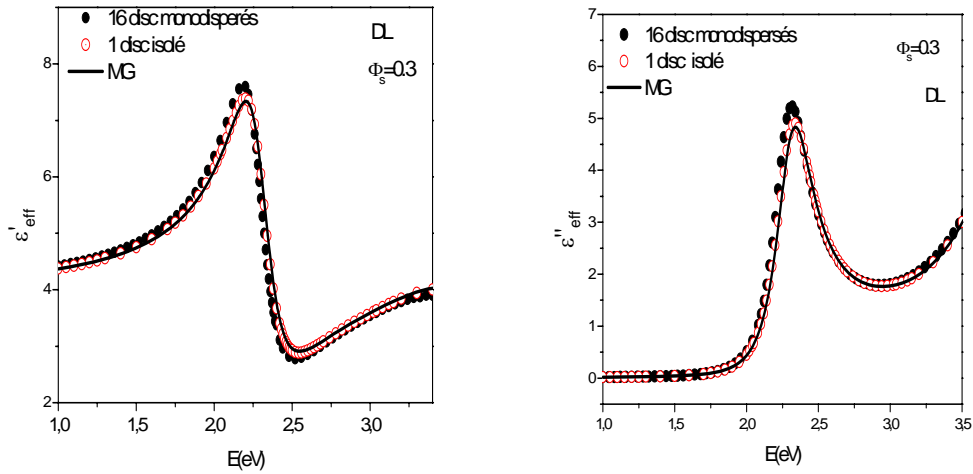


FIG. 5.14 : Permittivité effective (partie réelle et imaginaire). Cellule contenant soit une inclusion discoïdale dont la permittivité est décrite selon le modèle de Drude Lorentz, ou bien 16 inclusions mono-dispersées, de même diamètre et de même fraction. Les résultats numériques sont comparés à la formule de MG. $\epsilon_m = 2.25$, $D=20\text{nm}$, $\phi_s = 0.3$.

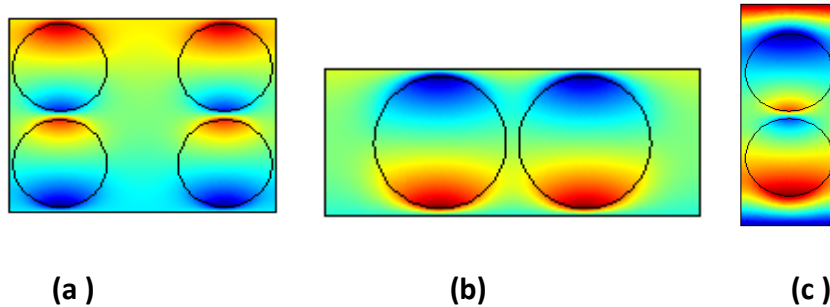


FIG. 5.15 : Cartographie du renforcement du potentiel électrique pour le mode résonant.

- (a) **Config. 2 :** 4 inclusions discoïdales en Au. $\delta_x = 15\text{nm}$ et $\delta_y = 2\text{nm}$.
- (b) **Config. 3 :** 2 inclusions. $\delta_x = 2\text{nm}$.
- (c) **Config. 4 :** 2 inclusions. $\delta_y = 2\text{nm}$.

Nous traçons les résultats pour la permittivité effective complexe, obtenus par simulation FEM sur la figure 5.16, pour les quatre configurations citées précédemment et pour une inclusion isolée. On reporte aussi dans la même courbe le résultat théorique de MG afin de procéder à la comparaison.

Il faut noter aussi que notre intérêt pour voir le comportement de la permittivité effective, est dû au fait que c'est une grandeur très importante puisque à partir d'elle et de la grandeur perméabilité effective, on peut savoir si le composite se comporte comme matériau main gauche, c'est-à-dire si les deux grandeurs sont toutes les deux négatives alors l'indice de réfraction effectif est négatif.

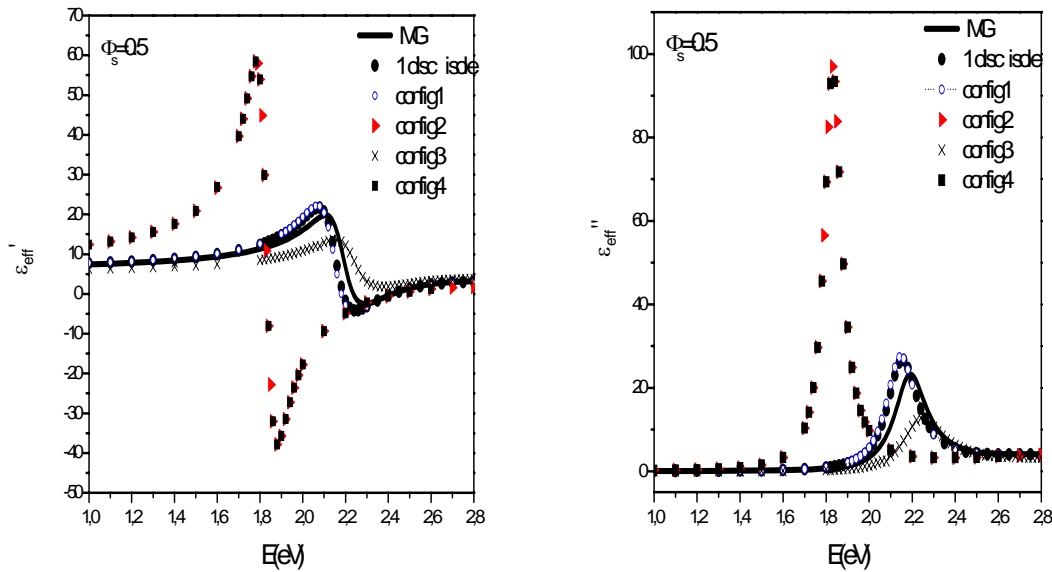


FIG. 5.16 : Fonction diélectrique effective (partie réelle et imaginaire) pour un disc isolé, 4 discs placés selon la config. 1 et la config. 2, deux discs placés selon la config. 3 et config. 4. $D = 20nm$, de permittivité décrite par le modèle DCP. $\phi_s = 0.5$, $\varepsilon_m = 2.25$. Les résultats numériques sont comparés avec ceux de MG.

Nous donnons nos conclusions constatées :

- ✓ Dans le cas de la configuration 2 et la configuration 4, la fonction diélectrique effective est fortement exaltée. La partie imaginaire est multipliée par 3.
Les configurations 2 et 4, représentent les cas où la distance interparticule dans le sens du champ appliqué est très faible $\delta_y = 2nm$.
- ✓ Le mode résonant se produit au voisinage de $E_R = 1.84eV$ ($\lambda = 672nm$ par rapport à celle de l'inclusion isolée qui se produit au voisinage de $E_R = 2.15eV$ ($\lambda = 575nm$), ce qui correspond à un décalage fréquentiel relatif de 0.15.
De plus, la partie réelle prend des valeurs encore plus négatives, ce qui intéressant pour l'application dans les métamatériaux et les matériaux main gauche.
- ✓ Pour la configuration 3, où il ya deux discs rangés de façon perpendiculaire au champ appliqué et sont très rapprochés ($\delta_x = 2nm$), il n'y a pas d'exaltation, mais la permittivité effective est légèrement plus faible que celle du disc isolé et la RPS est décalée vers le bleu, avec un taux de décalage fréquentiel relatif égal à 0.04. Ce résultat est conforme avec celui obtenu dans la figure 5.12.a.

Lorsque les distances diminuent essentiellement dans le sens de la polarisation du champ extérieur, les effets sont fortement significatives, on observe dans ce cas une forte exaltation de la fonction diélectrique effective, un fort couplage et un fort décalage de la RPS vers les grandes longueurs d'onde.

La dépendance observée du décalage de la fréquence de résonance en fonction de la distance interparticule, suggère une interprétation qualitative par un modèle de l'interaction dipôle-dipôle, comme c'est le cas des systèmes moléculaires. Dû au confinement du plasma d'électrons dans la nanoparticule, le champ électrique crée une densité de charges qui subit des forces répulsives, ceci fait que le système est résonant. Cependant lorsqu'une autre particule est proche (voisinate), sous la polarisation, des forces additionnelles agissent sur les particules. Si le champ est parallèle à la rangée des inclusions, la charge positive de la particule à gauche se trouve en face de la charge négative de la particule à droite. A cause des forces attractives entre la distribution de ces deux charges, les forces répulsives dans chaque inclusion sont ainsi diminuées, ce qui a pour effet de diminuer la fréquence de résonance (décalage vers le rouge). En contraste avec le cas où le champ est perpendiculaire à la rangée des deux particules, la distribution de charge agit de façon "coopérative" afin d'augmenter l'action répulsive dans chaque inclusion, ceci va augmenter la fréquence de résonance (décalage vers le bleu). Nos résultats concordent très bien avec ceux obtenus dans [94].

Nous avons donc essayé de mettre en évidence tout les changements qui pourraient apparaître lors de couplage entre inclusions métalliques. Cependant nous ne prétendons pas avoir tout étudié. Les constatations faites sont valables, quelque soit la forme de l'inclusion. En plus on s'est contenté des formes discoïdales et il serait intéressant d'investiguer ce couplage sur d'autres formes.

3.2 Effet du modèle décrivant le métal

Nous étudions comment la dispersion du métal dans la structure influence la résonance extrinsèque. Pour cela, nous considérons, le cas d'un réseau carré, contenant une seule inclusion disque ($\phi_S = 0.1$) et nous évaluons, la résonance extrinsèque (RPS) pour différents modèles de la permittivité du métal (or). L'évolution de la permittivité effective (FIG. 5.17) est donnée pour les modèles de Drude ($g=0.25$), de Drude Lorentz et de Drude à deux points critiques. Toutes ces courbes montrent des allures différentes notamment dans la partie où la contribution interbandes intervient dans l'amortissement de la RPS. Le modèle de Drude prévoit des valeurs plus larges à cause du paramètre de surface g .

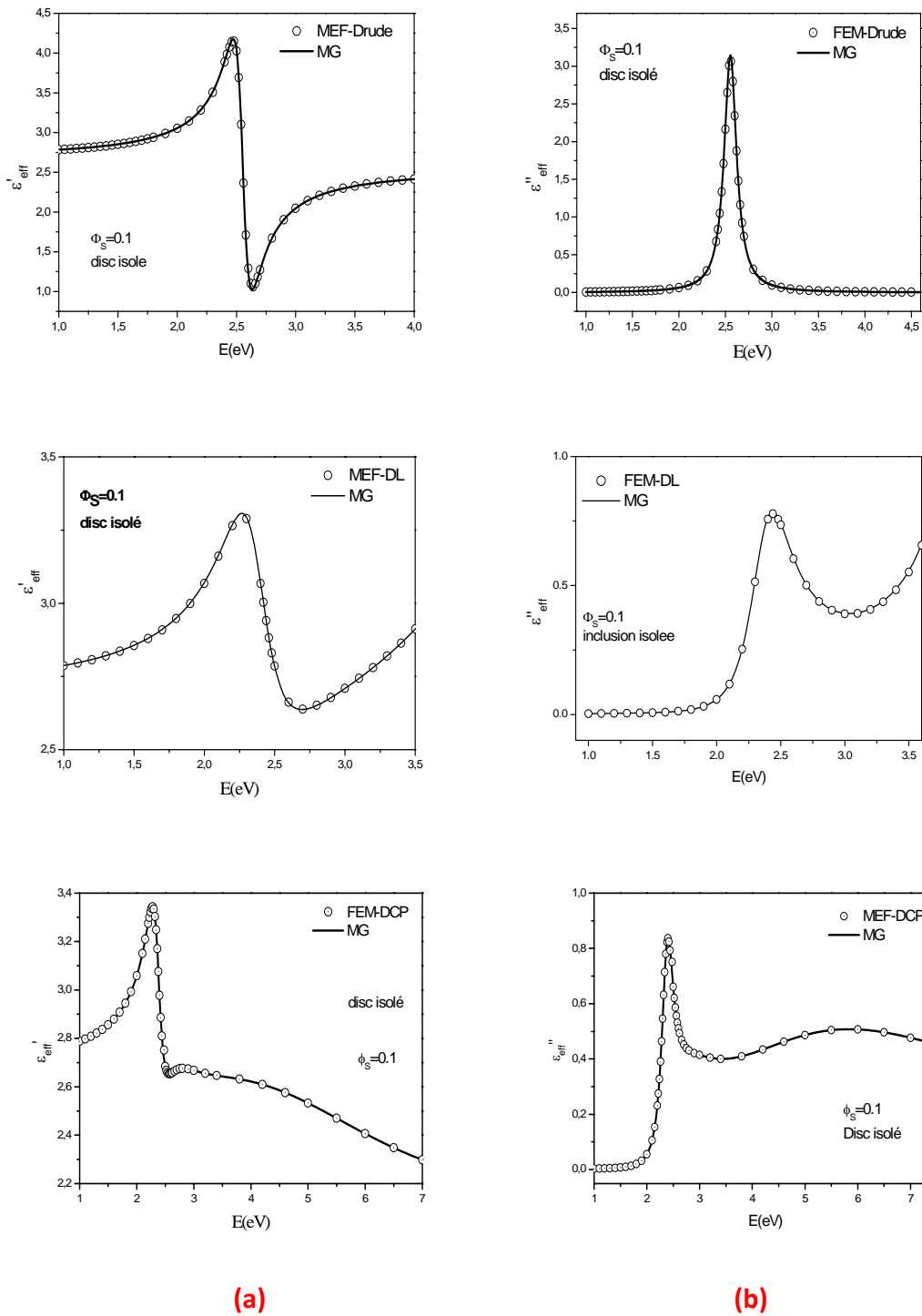


FIG. 5.17 : Evolution de la permittivité effective (partie réelle (a) et partie imaginaire (b)), pour une inclusion isolée en Au, décrite par le modèle de Drude (en haut), par le modèle de Drude Lorentz (au milieu) et la modèle DCP (en bas). Une comparaison entre notre simulation par FEM et l'équation de MG ($A=1/2$) est donnée. $D=20\text{nm}$, $\epsilon_m = 2.25$, $\phi_s = 0.1$.

La figure 5.18 donne une comparaison entre l'évolution de la permittivité effective pour une fraction égale à $\phi_S = 0.3$, lorsque le métal est décrit par le modèle de Drude Lorentz et Drude à deux points critiques. Ces courbes sont comparées avec les prédictions théoriques de MG.

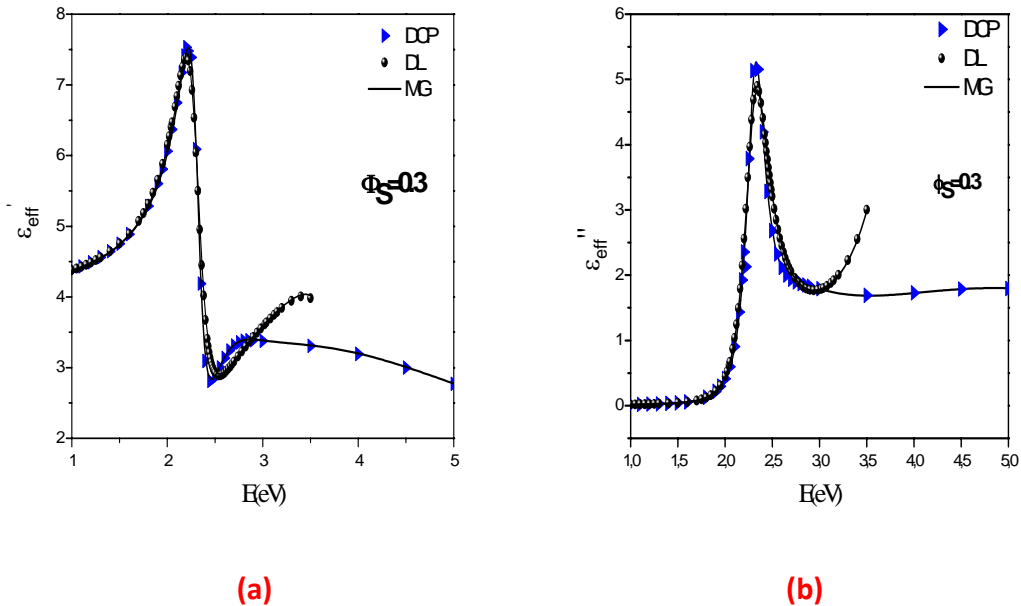


FIG. 5.18 : Fonction diélectrique effective complexe (parties réelle (a) et imaginaire (b)), en fonction de l'énergie photonique, pour une inclusion isolée en Au, décrite par les modèle de Drude Lorentz et DCP. Une comparaison entre notre simulation par FEM et l'équation de MG ($A=1/2$) est faite. $D=20\text{nm}$, $\epsilon_m = 2.25$, $\phi_S = 0.3$.

3.3 Effet de la fraction

Un des paramètres dont les effets sont assez significatifs est la fraction des inclusions dans la matrice hôte. L'augmentation de la fraction s'effectue par augmentation de la densité des inclusions diffusantes et ceci soit en diminuant le volume de la matrice hôte (autrement les dimensions de la cellule) ou soit en augmentant le nombre de particules. On suppose que la taille des particules est maintenue invariante (ceci nous permet d'étudier séparément les conséquences des changements géométriques ou physiques du composite sur les grandeurs optiques).

On considère donc, une inclusion isolée (afin de séparer l'effet du couplage) dans une cellule, de diamètre D . On reporte sur les figures 5.19 et 5.20, l'évolution de la permittivité effective pour diverses gammes de valeurs de la fraction, pour l'or et l'argent.

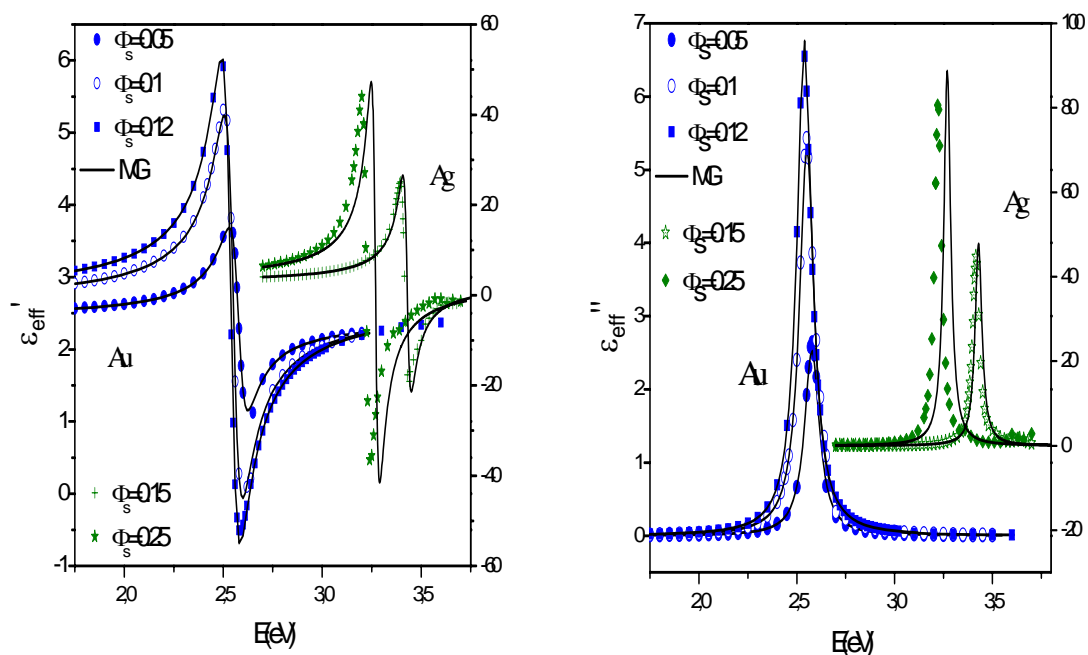


FIG. 5.19 : Permittivité effective (parties réelle et imaginaire) pour une inclusion, isolée de diamètre D , placée dans une matrice de permittivité ε_m , décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$). Les résultats de la simulation sont donnés pour plusieurs fractions. L'or (points bleus), L'argent (points verts) et les résultats par MG (ligne). $D = 20nm$, $\varepsilon_m = 2.25$.

On remarque en premier lieu que pour des fractions faibles $\phi_S \leq 0.25$, les résultats de la simulation et théoriques sont très concordants. Pour des valeurs de fraction $\phi_S > 0.3$, les résultats concordent en valeurs mais il ya un décalage évident en fréquence, ce qui signifie que les RPS par simulation se produisent plus vers le proche infrarouge que ceux prévues par MG.

En second lieu selon ces courbes, l'augmentation de la fraction a pour effet de décaler la RPS vers le proche infrarouge. Ceci n'est pas dû à l'augmentation du diamètre qui est maintenu constant, mais c'est dû à la diminution du volume de la matrice environnante. La théorie de Mie a pu mettre en évidence ce décalage vers l'infrarouge mais lorsque les diamètres augmentent. A partir de la simulation, nous avons pu mettre en évidence l'effet du milieu sur la RPS. L'augmentation de la fraction engendre aussi des valeurs négatives dans la partie réelle de la permittivité effective. Ici on relève, la possibilité de la FEM de traiter le cas des grandes fractions, par rapport à la formule MG.

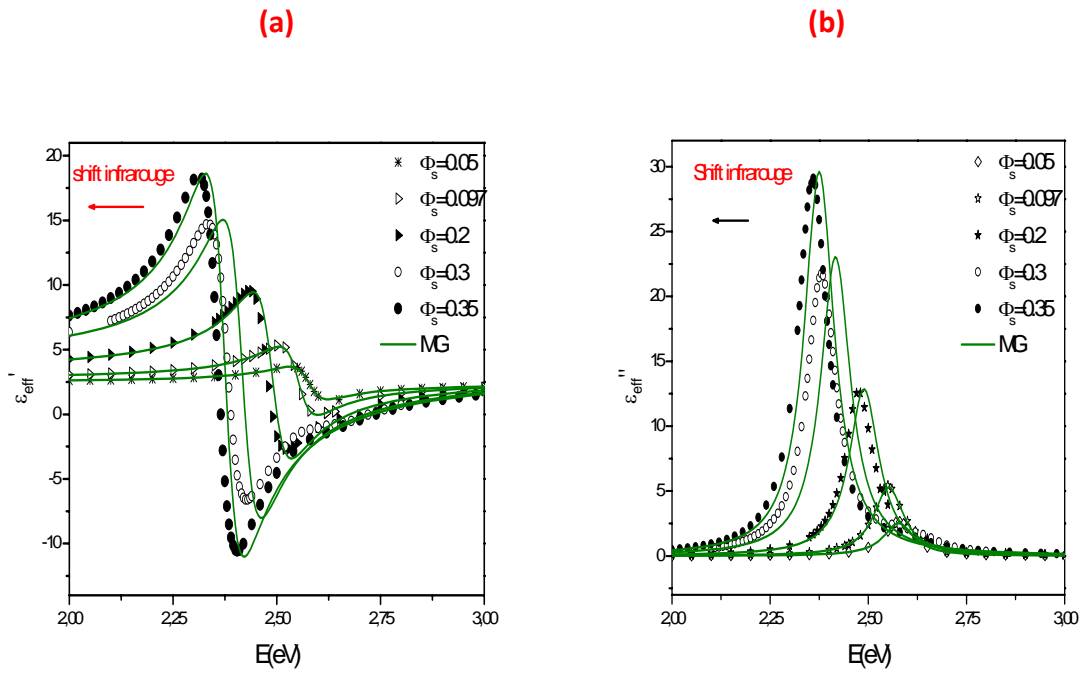


FIG. 5.20 : Idem que FIG. 5.19 : Cas de l'or uniquement.

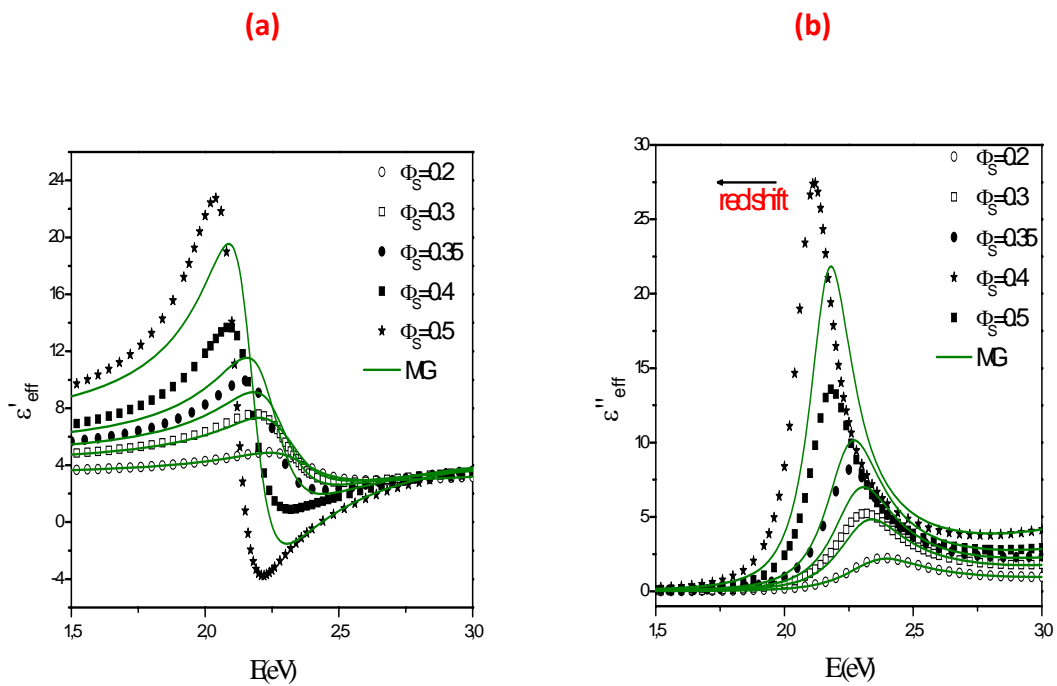


FIG. 5.21 : Idem que FIG. 5.20 : L'or est décrit par le modèle de Drude Lorentz.

3.4 Effet de la matrice hôte

Nous reportons l'effet de la permittivité du milieu environnant sur la position de la résonance optique dans la figure 5.22. Là aussi, si l'indice de réfraction du milieu où sont placées les inclusions, augmente alors la RPS est décalée vers l'infrarouge. Ceci a été prévu au chapitre 2, grâce à la théorie de Mie.

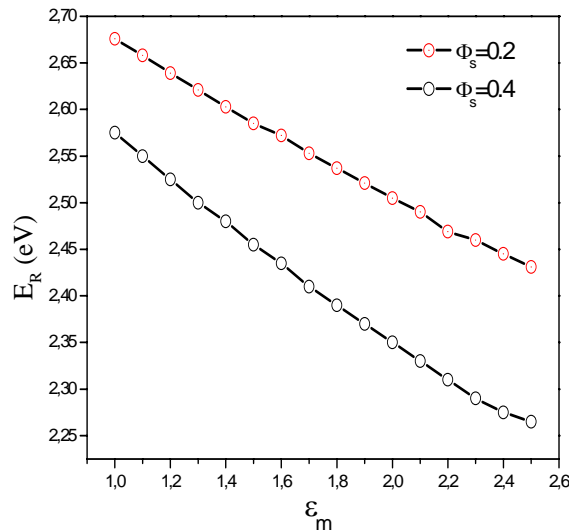


FIG. 5.22 : Evolution de la fréquence de la résonance plasmon en fonction de la permittivité du milieu environnant, pour deux fractions $\phi_s = 0.2$ et $\phi_s = 0.4$. $D = 20nm$, la permittivité de l'inclusion en or est décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$).

4. Inclusions carrées et rectangles

Dans cette section, on s'intéresse à des inclusions 2D, de forme carrées et rectangles. On rappelle que les mécanismes de polarisation dans les matériaux, de même que la polarisabilité et le facteur de dépolarisation (FD) sont souvent mal connus, même pour des structures 2D à deux phases. Ceci est d'autant plus le cas lorsque les phases possèdent des formes arbitraires. Ces informations sont pourtant cruciales pour la modélisation des propriétés diélectriques de ces systèmes.

Dans le cadre de la théorie des milieux effectifs (EMT), la connaissance du FD permet la détermination du champ interne et par suite la fonction diélectrique effective d'une façon analytique.

Bien que les FD de certaines formes simples (disques, sphères, oblates, prolates) aient été trouvés, cependant il existe des inclusions de forme plus complexe qu'il faut caractériser.

Comme illustration, on considère le cas d'une inclusion carrée, qui est une très simple géométrie, mais dont le FD n'est pas connu de façon exact. Généralement le FD d'un carré est supposé être égal à celui d'un disque ($A=1/2$). On donne sur les figures 5.23 et 5.24, la cartographie du potentiel et du champ électrique local pour un état résonant, respectivement pour les métaux Au et Ag. On observe que la polarisation est localisée sur les sommets du carré et qu'elle est plus intense dans l'inclusion en argent par rapport à celle de l'or. L'orientation de l'inclusion a pour effet une exaltation du champ dans le cas de l'Ag, mais pratiquement pas d'effet sur l'inclusion en Au.

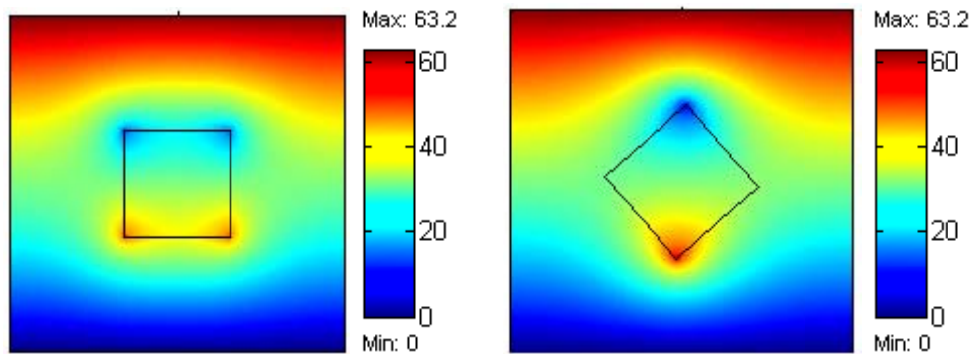


FIG. 5.23 : Distribution du potentiel dans un état résonant, dans une cellule contenant une inclusion en or, de forme carrée isolée orientée différemment, de côté $a=20\text{nm}$ et de permittivité décrite par le modèle DCP, $\epsilon_m = 2.25$, $\phi_S = 0.1$. le champ est appliqué selon l'axe (oy) .

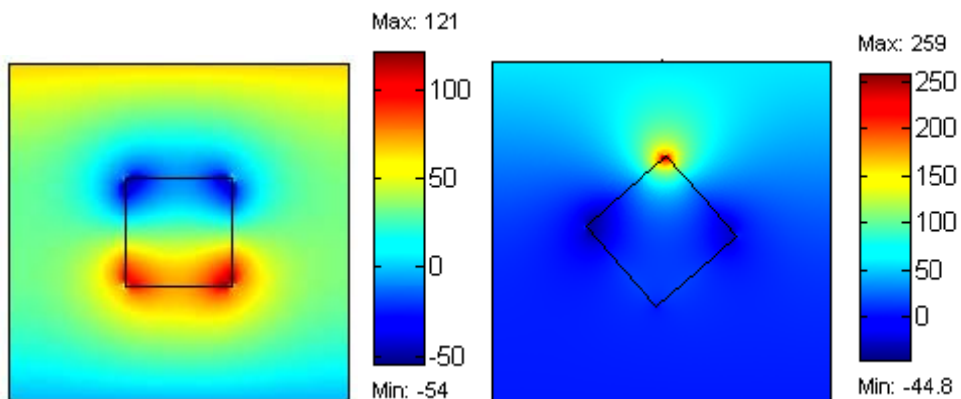


FIG. 5.24 : Idem que la FIG. 5.23 : Inclusion en Ag (modèle DCP3).

Nous reportons aussi les résultats de la simulation de la permittivité effective sur la figure 5.25, et nous traçons sur la même figure les prédictions de MG avec $A=0.5$ pour un carré. On observe la

différence qui existe entre la simulation et la théorie. Cet écart est dû au fait que le FD du carré est confondu avec celui d'un disque. On peut dire selon ces courbes que le FD est inférieur à 0.5. Certains travaux à partir de la FDTD [94] ont calculé le FD et posent que la valeur calculée numériquement pour une inclusion carrée est égal à $A=0.418$ mais ceci pour une phase sans pertes.

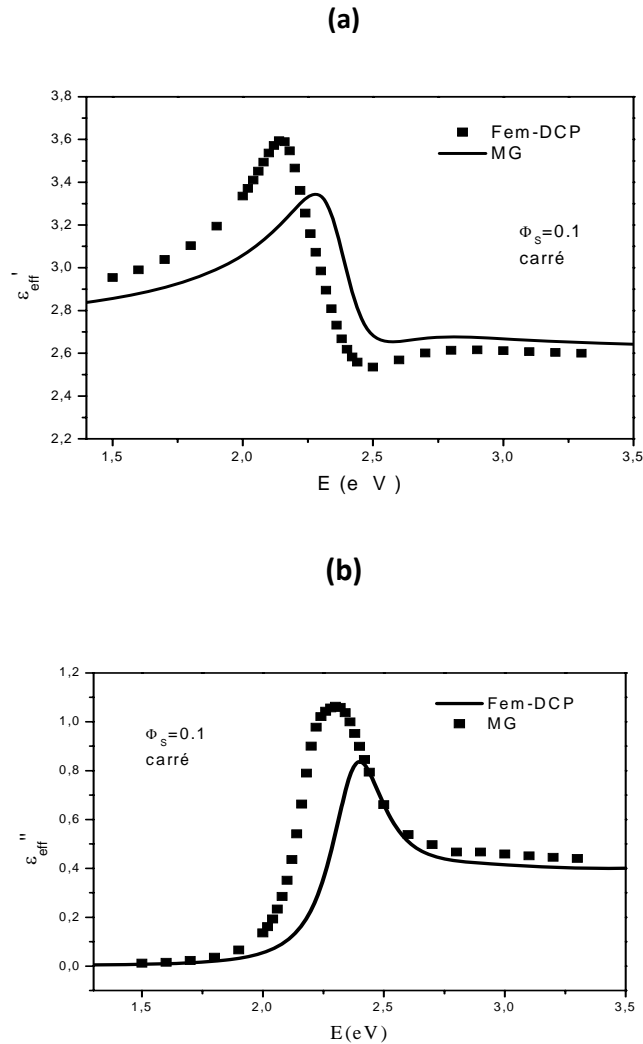


FIG. 5.24 : Permittivité effective (parties réelle (a) et imaginaire (b)) pour une inclusion en Au, carrée isolée de côté a , placée dans une matrice de permittivité ϵ_m , décrite par le modèle DCP. Les résultats de la simulation sont donnés en points et le résultat de MG en ligne. $a = 20\text{nm}$, $\epsilon_m = 2.25$, $\phi_s = 0.1$.

Nous savons que le FD dépend de la forme de la particule, les questions fondamentales qui se posent sont alors les suivantes : de quelle façon le FD change t'il avec l'orientation de l'inclusion ?, comment est affecté le FD par le contraste de permittivité entre l'inclusion et la matrice ?, est ce que les pertes de la phase affectent son FD ? Il est difficile de répondre à ces questions du point de vue analytique, mais un modèle numérique pourrait éventuellement aider à répondre à quelques questions posées.

Nous considérons dans ce qui suit, une inclusion 2D rectangle de coté a et de longueur b . Ce type deux géométries est anisotrope. Sur la figure 5.25, nous donnons la cartographie du potentiel pour le mode résonant, l'inclusion étant polarisée le long de l'axe (oy). On note les variations de la polarisation qui nous semble plus forte lorsque la diagonale du rectangle est parallèle au champ appliqué.

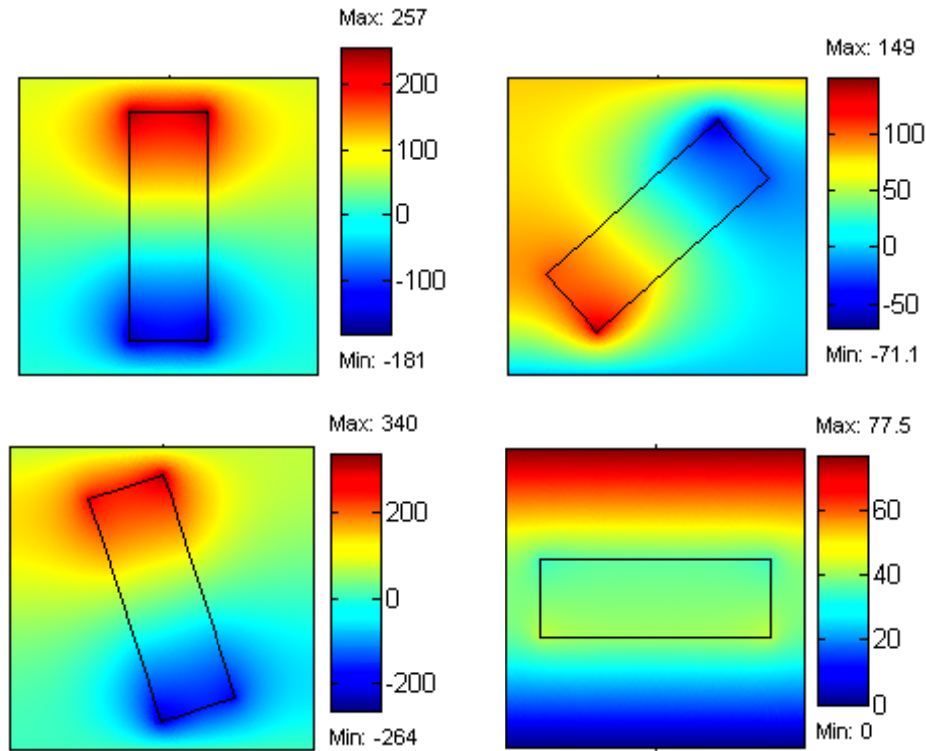
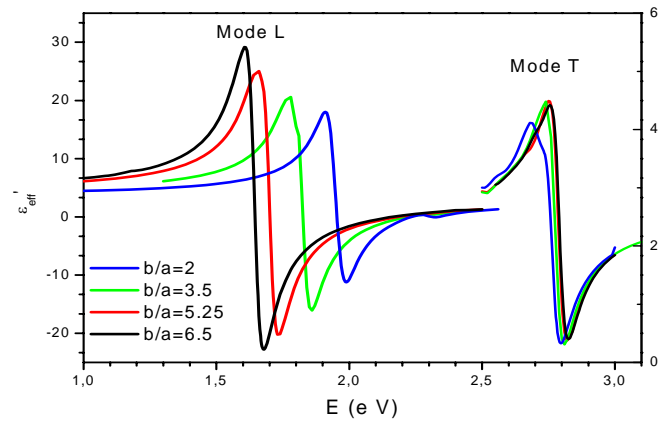


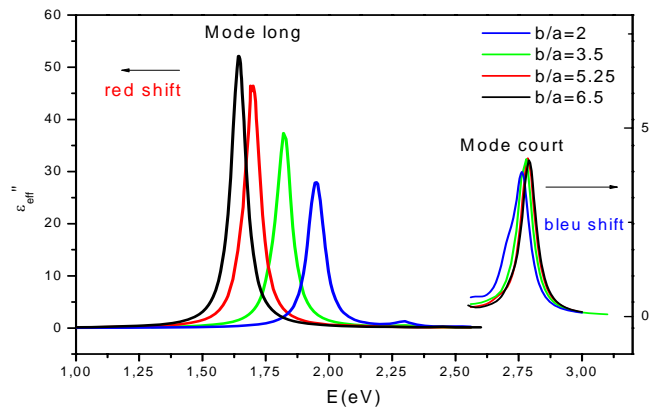
FIG. 5.25 : Cartographie du potentiel dans une cellule contenant une inclusion rectangulaire isolée de longueur b et de coté a en or, orientée différemment. La permittivité est décrite par le modèle de Drude ($g=0$), $b/a=3$, $\epsilon_m = 2.25$, $\phi_S = 0.25$. Le champ est appliqué selon l'axe (oy) et l'énergie d'excitation $E_R = 1.85eV$, est maintenue constante pour les 4 figures.

On reporte sur la figure 5.26, les résultats de la simulation pour la permittivité effective du composite pour différents rapports de b/a .

Deux modes de résonance sont associés au rectangle (au cylindre aussi). Une résonance correspondante à l'excitation plasmonique transverse (T) ou courte lorsque l'inclusion est polarisée dans la direction normale à la longueur du rectangle, et le mode longitudinal ou long (L) qui est associé à une excitation plasmonique polarisée le long du rectangle. Selon la figure 5.25, les modes de résonances se produisent plus vers l'infrarouge par rapport au disque, pour un rapport $b/a=2$, la fréquence de résonance du mode L est $E_R = 1.9eV$ ($\lambda = 650nm$) et alors que pour $b/a=6.5$, $E_R = 1.6V$ ($\lambda = 770nm$).



(a)



(b)

FIG. 5.26 : Fonction diélectrique effective (partie réelle (a) et imaginaire (b)) pour (6X4) cylindres en Au, de hauteur b et coté a , de permittivité décrite par le modèle de Drude ($g=0$), pour plusieurs rapport b/a . $\phi_S = 0.14$, $\varepsilon_m = 1.77$. Les modes longitudinal (L) et transversal (T) sont donnés sur la même figure.

Le mode L dépend fortement du rapport longueur/coté (définissant le facteur de forme). Les résultats par FEM concordent avec la théorie quasi-statique qui stipule que l'augmentation du facteur de forme a pour conséquence un décalage du mode L vers le rouge (grandes longueurs d'onde) et un décalage du mode T vers le bleu.

Quand l'incidence est oblique et la lumière est p-polarisée (le champ électrique incident possède deux composantes, une parallèle et une perpendiculaire au long axe du cylindre), alors les spectres contiennent deux pics. La distance inter-particules (pas du réseau) peut aussi être variée pour accorder la fréquence de résonance dans le spectre du visible.

5. Inclusions sphériques

5.1 Fonction diélectrique effective

Dans cette partie, nous allons traiter le cas d'inclusions en 3D, de type sphérique et nous allons présenter des résultats par simulation détaillée. Le facteur de dépolariation de la sphère étant parfaitement connu ($A=1/3$), une confrontation des résultats numériques avec la théorie de MG est réalisée.

Soit une sphère métallique isolée de rayon a , placée dans une matrice hôte, on reporte sur les figures 5.27 jusqu'à 5.33, l'évolution de la fonction diélectrique effective pour les inclusions en or et argent, avec différents modèles et différentes fractions volumiques ϕ_V , le diamètre de l'inclusion et la permittivité de la matrice hôte sont maintenus constants respectivement $D=20\text{nm}$ et $\epsilon_m = 2.25$. On augmente la fraction volumique, en supposant que le nombre d'inclusions diffusantes et leur tailles ne changent pas.

Le pic de résonance étant déterminé à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique, les différents modèles donnés, montrent que la résonance d'une sphère en or de diamètre $D=20\text{nm}$, se produit sensiblement au voisinage de $E_R = 2.3\text{eV}$ ($\lambda = 537\text{nm}$) pour une fraction volumique $\phi_V = 0.1$ et au voisinage de $E_R = 2.1\text{eV}$ ($\lambda = 588\text{nm}$) pour une fraction $\phi_V = 0.3$. Les résultats théoriques concordent parfaitement avec la simulation pour les faibles fractions, mais à partir de $\phi_V = 0.3$, les résultats numériques et théoriques commencent à se distinguer et ceci sera d'autant plus vrai lorsque les fractions dépassent la valeur 0.3.

Pour une inclusion en argent, les courbes montrent que la résonance d'une sphère de diamètre $D=20\text{nm}$, se produit sensiblement au voisinage de $E_R = 2.96\text{eV}$ ($\lambda = 417\text{nm}$) pour une fraction volumique $\phi_V = 0.1$ et à $E_R = 2.6\text{eV}$ ($\lambda = 475\text{nm}$) pour une fraction $\phi_V = 0.3$. Les résultats théoriques concordent parfaitement avec la simulation pour les faibles fractions, mais à partir de $\phi_V = 0.3$, les résultats numériques et théoriques commencent à se distinguer, encore plus par rapport au cas de l'inclusion en or.

On peut expliquer que la divergence qui commence à apparaître pour des fractions élevées, par le fait que le volume de la matrice diminue, ou bien au fait que la théorie de Max Garnett est supposée être correct pour les faibles fractions et ne tient pas compte des modes multipôlaires (considérations dipôlaires). Etant donné que nous n'avons fait aucune restrictions mathématiques, mis à part le respect de l'hypothèse quasi-statique, les deux raisons nous semblent plausibles. Cependant les ordres multipôlaires apparaissent lorsque les dimensions de l'inclusion augmentent et puisque nous avons maintenu D constant, alors cette raison sera éloignée. On observe que dans le cas de l'inclusion en argent qui est plus dissipatif (les pics très élevés), les décalages sont plus prononcées que ceux de l'or,

ceci nous pousse à penser plutôt que la polarisation est la raison de ces différences. Plus le volume environant diminue, plus la polarisation est forte. Etant donné que la FEM qui tient compte des volumes de chaque phases, y compris celle de la matrice, ce dernier paramètre intervient dans les effets observés.

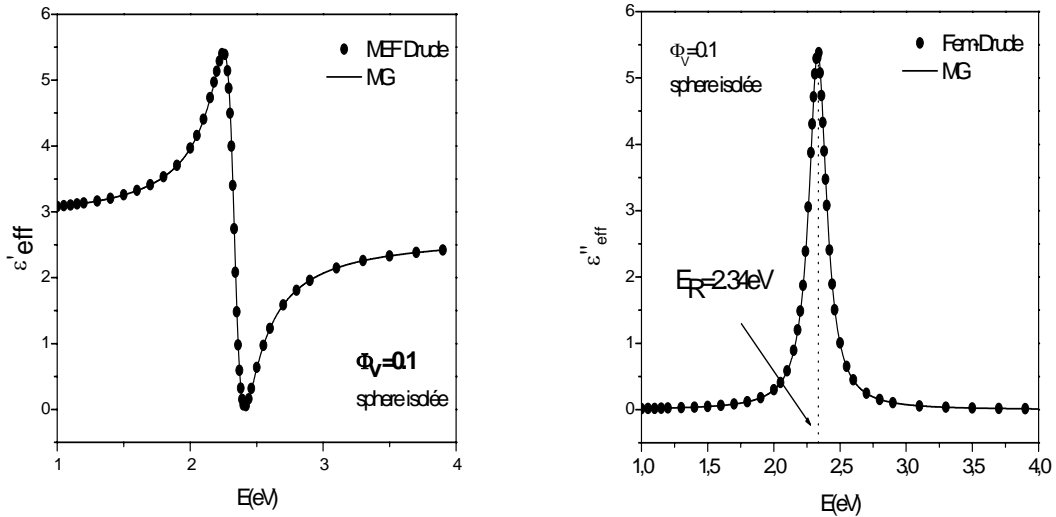


FIG. 5.27 : Fonction diélectrique effective (partie réelle et imaginaire) pour une inclusion sphérique en Au, décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$). Les résultats par FEM (points noirs), le résultat théorique MG (ligne). $D=20\text{nm}$, $\epsilon_m = 2.25$, $\phi_V = 0.1$.

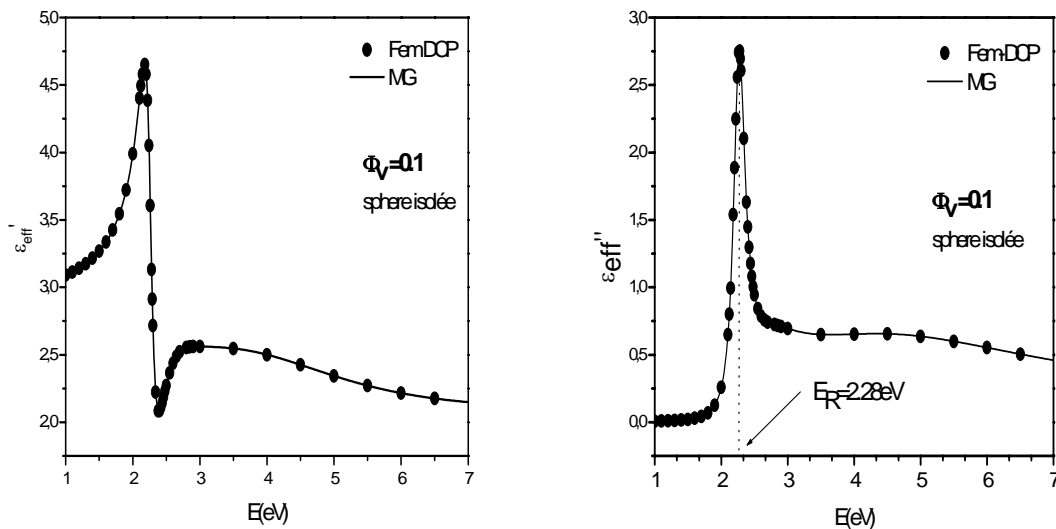


FIG. 5.28 : Idem que la FIG. 5.27. La permittivité de l'or est décrite par le modèle DCP.

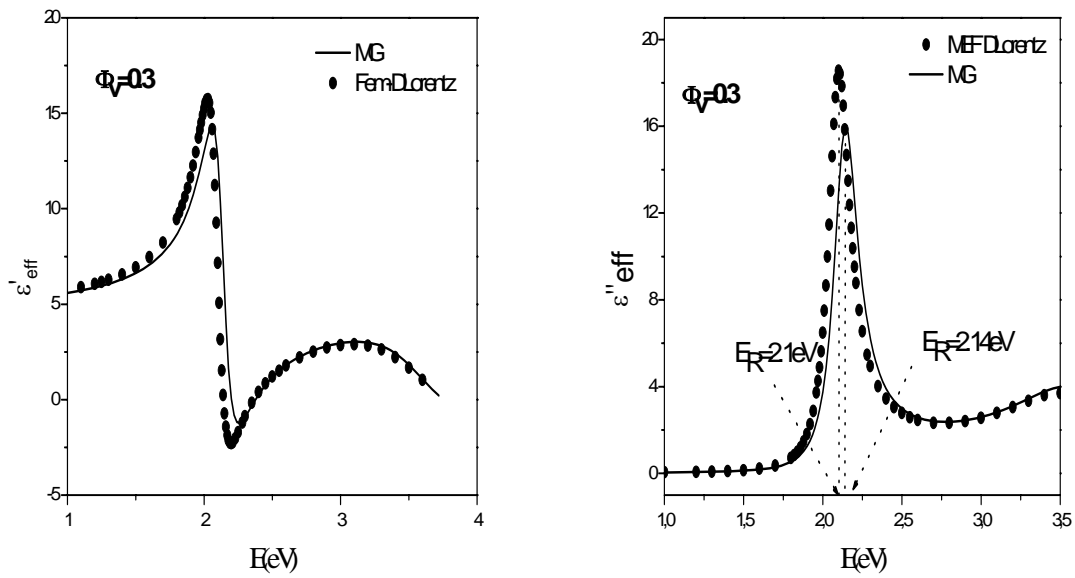


FIG. 5.29 : Idem que la FIG. 5.27. La permittivité de l'or est décrite par le modèle Drude Lorentz. $\phi_V = 0.3$.

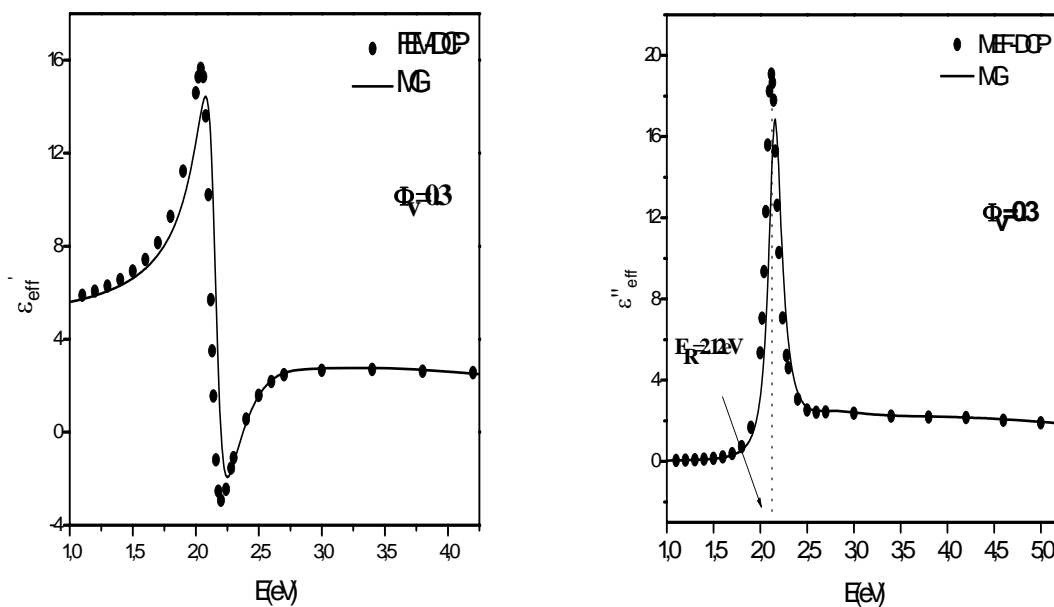


FIG. 5.30 : Idem que la FIG. 5.29. La permittivité de l'or est décrite par le modèle DCP.

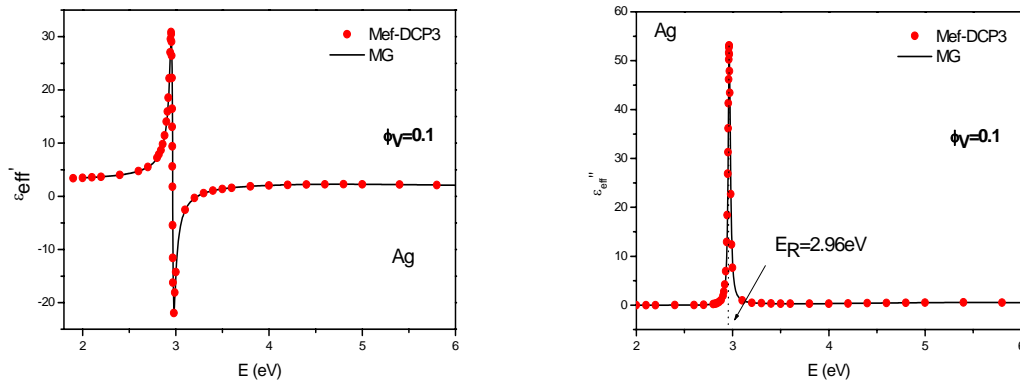


FIG. 5.31 : Fonction diélectrique effective (partie réelle et imaginaire) pour une inclusion sphérique en Ag, décrite par le modèle de DCP3. Les résultats par FEM (points rouges) et le résultat théorique MG (ligne). $D=20\text{nm}$, $\epsilon_m = 2.25$, $\phi_V = 0.1$.

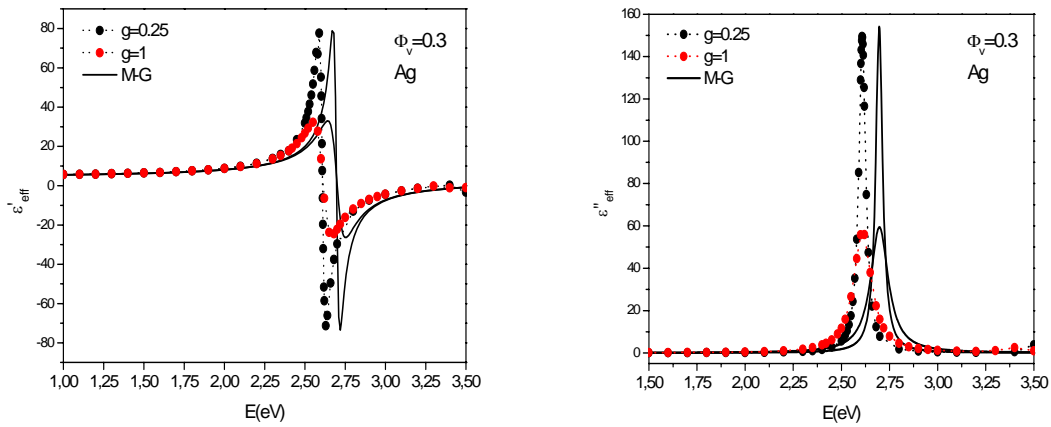


FIG. 5.32 : Idem que la FIG. 5.31. l'Ag décrit par le modèle de Drude ($g=0.25$ et $g=1$). $\phi_V = 0.3$.

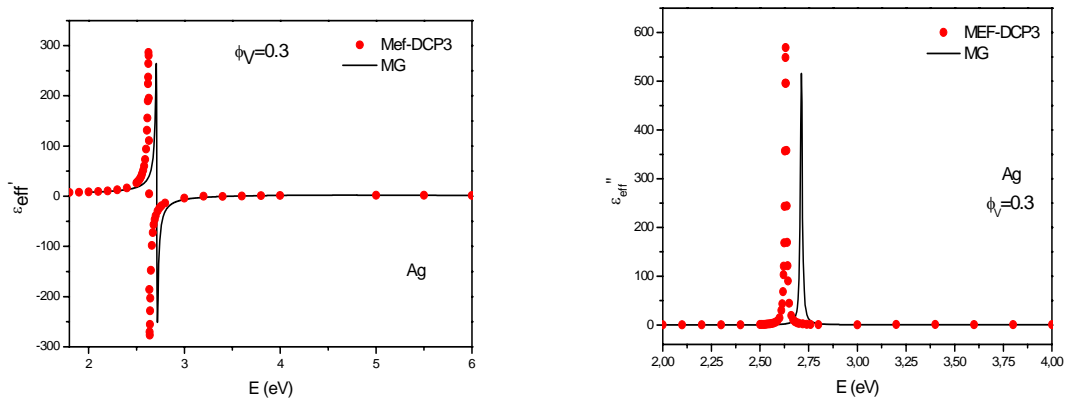


FIG. 5.33 : Idem que la FIG. 5.31. l'Ag décrit par le modèle DCP3. $\phi_V = 0.3$.

On donne dans les figures 5.34 et 5.35, la distribution du potentiel et des lignes de champ électrique local à travers deux inclusions sphériques en Ag. On note l'exaltation qui se produit au cours du couplage, lorsque la distance inter-particules diminue.

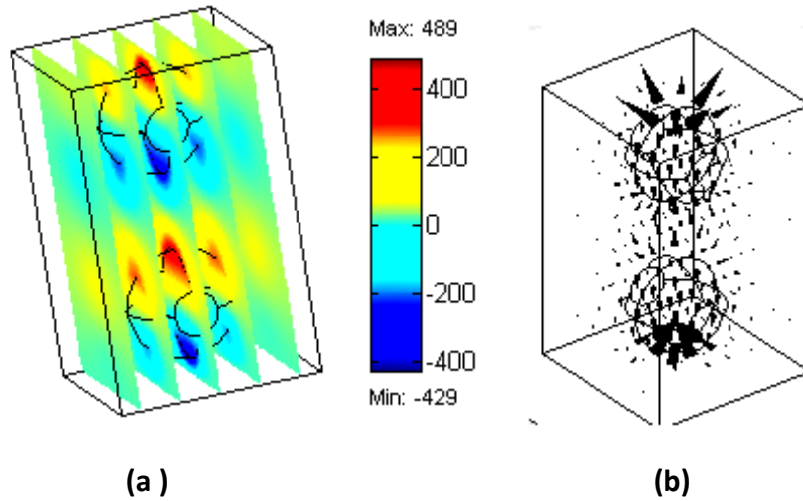


FIG. 5.34 : Cartographie du renforcement du potentiel (a) et des lignes du champ local (b), pour un état résonant à travers une cellule contenant 2 inclusions sphériques discoidales en Ag, de permittivité décrite par le modèle DCP3, $\epsilon_m = 2.25$, $D=20\text{nm}$, $\phi_V = 0.1$. $\delta_y = 14\text{nm}$.

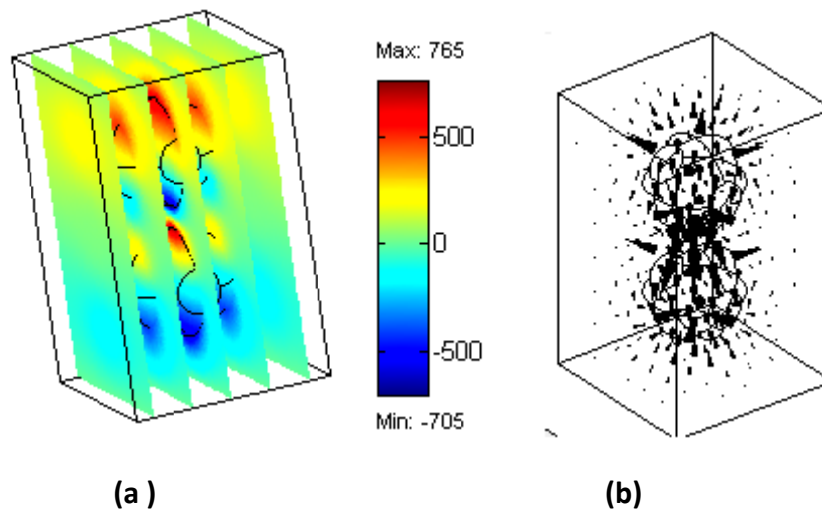


FIG. 5.35 : Idem que FIG. 5.34 : $\delta_y = 4\text{nm}$

Un seule restriction dans la simulation, est que la fraction de la sphère isolée dans la cellule ne doit pas excéder la valeur de 0.52 à cause de sa calotte sphérique. Il est possible d'augmenter la fraction

volumique en augmentant le nombre de sphères dans la cellule et en diminuant leur diamètre, malgré ceci, on ne peut excéder la valeur de 0.64. certaines techniques numériques pourraient éventuellement résoudre ce problème, mais il faudrait changer de formalisme en utilisant la méthode des éléments finis de frontières [96] et non de volume comme nous l'avons fait dans ce travail.

5.2 Sections optiques

Nous avons vu que la permittivité effective et essentiellement sa partie imaginaire permettait de prévoir les modes de résonances optiques d'un composite. Cependant, Il serait intéressant d'avoir des informations sur le taux d'énergie diffusée et absorbée, l'extinction étant la somme des deux grandeurs.

Nous rappelons qu'à partir de la permittivité effective, nous pouvons déterminer la section d'atténuation (ou d'extinction) à partir de la relation (4.65). Dans ce cas, la section d'extinction sera calculée à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique effective du composite.

Il est possible aussi de déterminer les sections de diffusion et d'absorption d'une façon séparée en utilisant les théorèmes optiques à partir des relations (2.46) jusqu'à (2.48). Dans ce cas, les sections optiques, seront calculées à partir de la polarisabilité de l'inclusion (Eq. (4.66)).

En résumé, pour calculer à partir de la FEM, les sections optiques, nous utilisons soit :

- la théorie des milieux effectifs, autrement à partir de la permittivité effective, notée (th1),
- les théorèmes optiques autrement à partir de la polarisabilité, noté (th2).

Pour procéder à la comparaison, il existe deux théories pour les inclusions sphériques, soit à partir de la formule de MG ou bien à partir de la théorie de Mie. La théorie de Mie qui est construite sur la base de la diffusion de la lumière par une sphère unique, est souvent généralisée pour plusieurs sphères, à condition que leur fraction soit faible. La valeur de $\phi_V = 0.1$ est souvent prise comme valeur convenable pour l'utilisation de la théorie de Mie, essentiellement par rapport à la position de la résonance.

On commence à donner les résultats de la simulation dans les figures 5.36 et 5.37, pour des sphères isolées de faibles fractions. Comme illustration, nous prenons la valeur de $\phi_V = 0.05$. Le calcul de la section d'extinction est réalisé en utilisant le théorème optique (th2). La comparaison est faite à partir de la formule de MG (théorie des milieux effectifs). On observe la bonne concordance de nos résultats numériques avec la théorie.

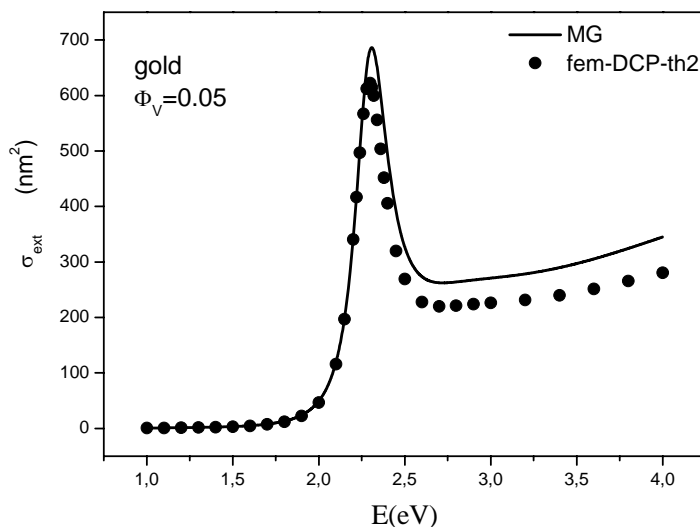


FIG. 5.36 : Section d'extinction pour une inclusion sphérique isolée en Au, décrite par le modèle de DCP. Comparaison entre les résultats par FEM selon le théorème 2 (points) et les résultats analytiques de MG (lignes). $D=20\text{nm}$, $\varepsilon_m = 2.25$, $\phi_V = 0.05$.

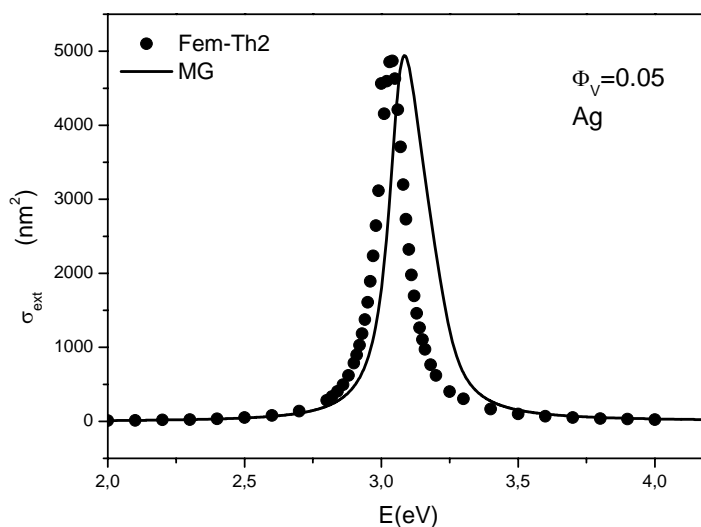


FIG. 5.37 : Idem que FIG. 5.36 : inclusion sphérique en Ag, décrite par le modèle de Drude ($g=1$).

Un léger écart fréquentiel est remarqué dans le cas de l'Ag, bien que la fraction soit faible. L'extinction étant calculée à partir de la polarisation, ceci se reflète sur nos résultats, essentiellement pour le cas de l'Ag qui est très dissipatif. D'ailleurs l'extinction obtenue pour ce métal ($\sigma_{ext} \approx 5000\text{nm}^2$) est 7 fois plus grande que la valeur de l'extinction de l'or ($\sigma_{ext} \approx 700\text{nm}^2$), bien que

nous avons pris la valeur de $g=1$ dans le modèle de Drude décrivant l'Ag, (avec $g<1$, l'extinction aurait été trouvée encore plus forte).

On tient à remarquer, que nous avons omis de traiter la diffusion, que nous aborderons plus tard, afin de pouvoir mettre en évidence chaque effet d'une façon séparée.

Pour procéder à une comparaison entre les deux méthodes citées précédemment, on reporte dans la figure 5.38, les résultats de la simulation calculés à partir du 'th1' et du 'th2', accompagnés des prédictions théoriques de Mie et de Max-Garnett, pour une inclusion sphérique isolée en Au de fraction $\phi_V = 0.1$ et de diamètre $D=20\text{nm}$.

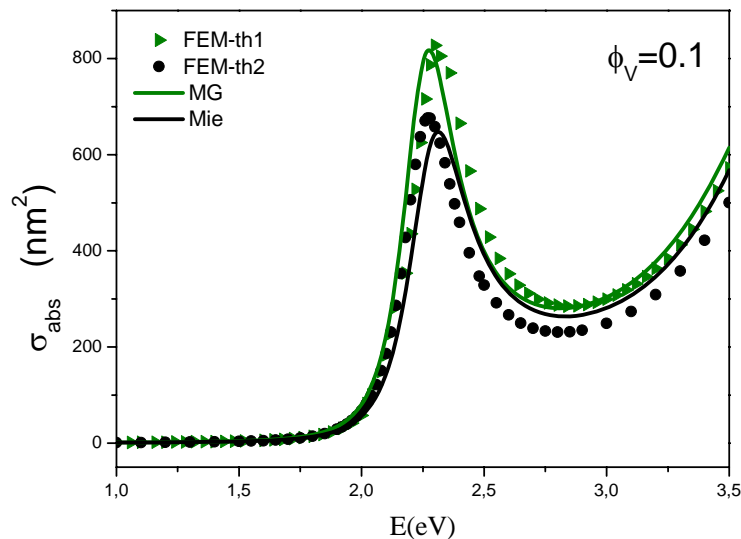


FIG. 5.38 : Section d'extinction pour une inclusion sphérique en Au, décrite par le modèle de Drude Lorentz. Comparaison entre les résultats par FEM selon le théorème 1 et le théorème 2 (points) et les résultats analytiques de Mie et de MG (lignes). $D=20\text{nm}$, $\varepsilon_m = 2.25$, $\phi_V = 0.1$.

On remarque que l'utilisation du th1, suit la théorie de MG, et l'utilisation de th2 suit plutôt celle de Mie, ceci nous paraît logique, l'écart relève de la différence dans la philosophie des calculs. Dans la première, on tient compte des pertes moyennes dans toutes les phases du composite, dans la seconde, on s'intéresse à la polarisation de l'inclusion. Selon les théorèmes optiques, la section d'extinction est légèrement plus faible que celle obtenue à partir de la théorie des milieux effectifs.

Mais dans l'ensemble, il y'a une très bonne concordance entre les résultats numériques et théoriques, que ce soit du point de vue valeur ou position du spectre d'extinction.

On reporte sur les figures 5.39 et 5.40, les résultats de la simulation, de la section d'extinction calculés soit à partir du th1 ou th2, et ceci pour deux valeurs de diamètre et deux fractions.

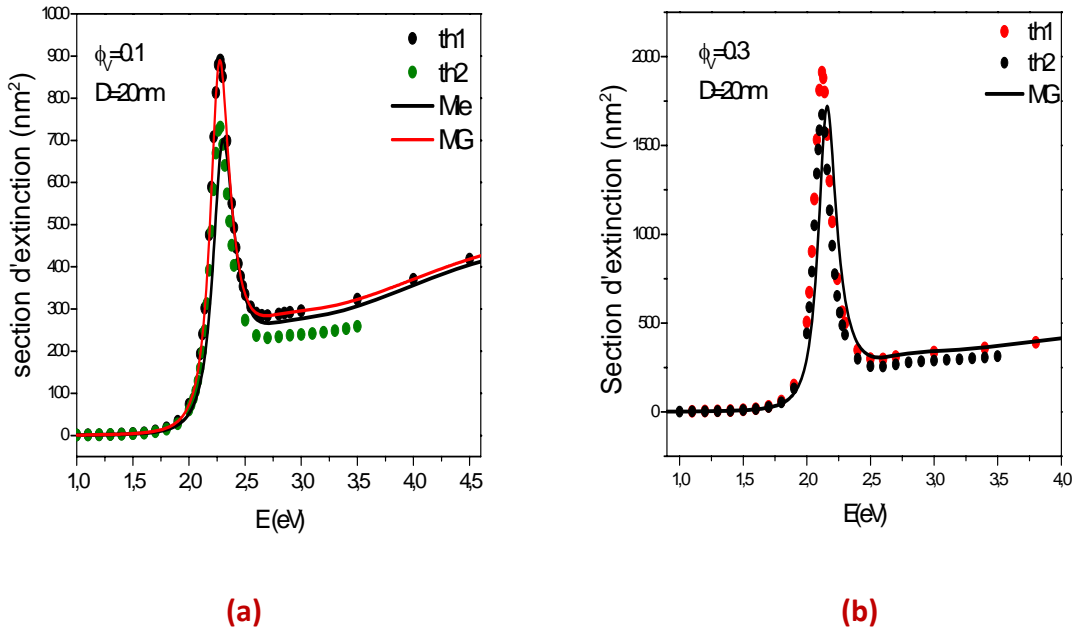


FIG. 5.39 : Section d'extinction pour une inclusion sphérique en Au, décrite par DCP. Comparaison entre les résultats par FEM selon le théorème 1 et le théorème 2 (points) et les résultats analytiques de Mie et de MG (lignes). $\epsilon_m = 2.25$, pour $D=20\text{nm}$, $\phi_V = 0.1$ (a) et $\phi_V = 0.3$ (b)

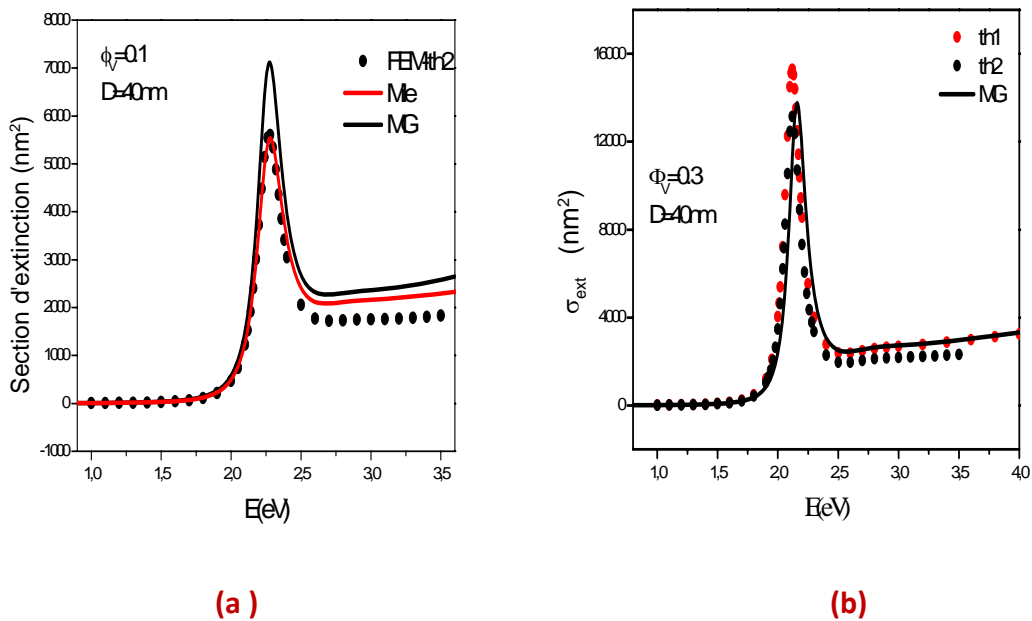


FIG. 5.40 : Idem que FIG 5.39 : pour un diamètre $D=40\text{nm}$.

Selon les courbes précédentes, il y'a une bonne concordance entre les résultats numériques et les prédictions théoriques. En second lieu, la section d'extinction augmente avec le diamètre et avec la fraction. L'augmentation du diamètre, de $D=20\text{nm}$ à $D=40\text{nm}$ pour une fraction égale à $\phi_V = 0.1$ (FIG. 5.39.a et 5.40.a), a pour conséquence l'augmentation de la section d'extinction de $\sigma_{ext} \approx 700\text{nm}^2$ à $\sigma_{ext} \approx 7000\text{nm}^2$. Ceci, nous semble cohérent dans le cadre de la théorie dipolaire, où la polarisabilité de l'inclusion diffusante est proportionnelle à son volume. L'augmentation de la fraction de $\phi_V = 0.1$ à $\phi_V = 0.3$, avec un diamètre maintenu constant (FIG. 5.39.a et 5.39.b), a pour conséquence l'augmentation de la section d'extinction d'un ordre égal à 2. Cet effet provient de la diminution de la matrice hôte environnante, qui joue aussi un rôle dans l'extinction de l'onde. Un léger écart fréquentiel commence à apparaître, pour la fraction $\phi_V = 0.3$, entre les résultats numériques et théoriques.

Quelques résultats obtenus par simulation pour le calcul de la section d'extinction, accompagnés par d'une comparaison analytique, sont donnés sur les figures 5.41, pour le métal Ag, où la section d'extinction est nettement plus grande que celle de l'inclusion en or. Pour les faibles fractions ($\phi_V = 0.1$), les résultats trouvés concordent en valeur, mais il ya un écart fréquentiel qui est observé lorsque la fraction est plus grande ($\phi_V = 0.3$).

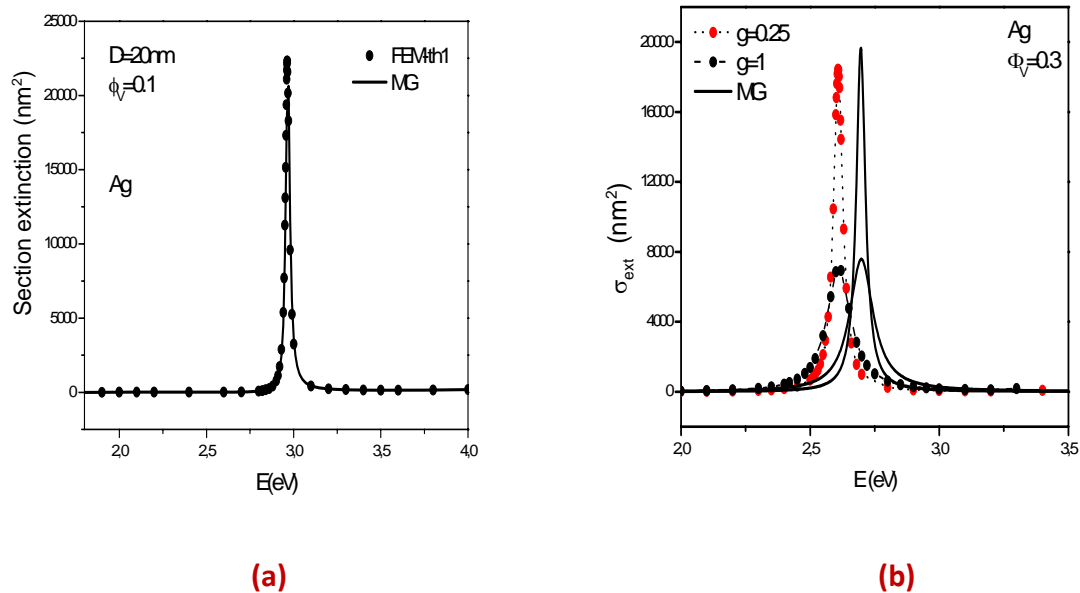


FIG. 5.41 : Section d'extinction pour une inclusion sphérique en Ag. Comparaison entre les résultats par FEM selon le théorème 1 (points) et le résultat analytique de MG (ligne). $\varepsilon_m = 2.25$, $D=20\text{nm}$.

(a) décrite par le modèle DCP3. $\phi_V = 0.1$.

(b) décrite par le modèle de Drude ($g=0.25$) et ($g=1$). $\phi_V = 0.3$.

On s'intéresse, dans ce qui suit à la section de diffusion et on reporte sur les figures 5.42 et 5.43, les résultats de la simulation, accompagnée du résultat théorique de Mie pour permettre la comparaison. On signale que le 'th1', ne permet pas d'avoir des informations sur le taux d'énergie diffusée.

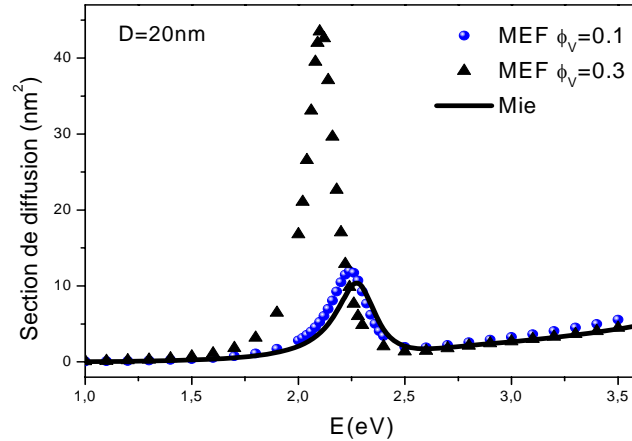


FIG. 5.42 : Section de diffusion pour une inclusion sphérique en Au, décrite par DCP, pour deux fractions $\phi_V = 0.1$ et $\phi_V = 0.3$. Le résultat analytique de Mie est aussi tracé (ligne). $D=20\text{nm}$, $\epsilon_m = 2.25$.

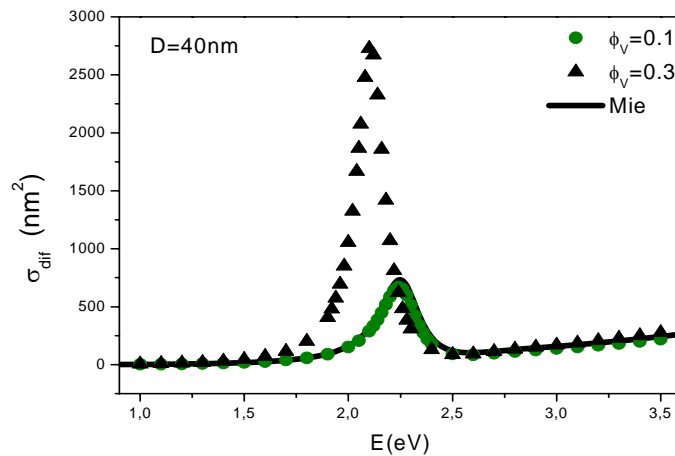


FIG. 5.43 : Idem que FIG. 5.42 : $D=40\text{nm}$

Selon les 2 courbes précédentes, on relève quelques conclusions :

- une bonne concordance entre les résultats numériques par FEM et la théorie de Mie, pour une fraction $\phi_V = 0.1$, quelque soit le diamètre (FIG. 5.42 et FIG. 5.43).

- l'augmentation de la fraction avec le diamètre D maintenu constant, a pour effet une augmentation de la section de diffusion. En passant de $\phi_V = 0.1$ à $\phi_V = 0.3$, la diffusion est augmentée de 5 fois par rapport à sa valeur initiale.
- une faible diffusion $\sigma_{diff} \approx 10nm^2$ pour un diamètre $D=20nm$, par rapport au diamètre $D=40nm$ où $\sigma_{diff} \approx 500nm^2$. L'augmentation de diamètre a pour effet l'augmentation la diffusion, mais jusqu'à la valeur de 40nm, l'absorption est toujours très dominante. Ces observations, on les a déjà constatés dans le cadre de la théorie de Mie (chapitre 2).

Les hypothèses quasi-statiques restent valables pour des dimensions faibles par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente ($D < \lambda/5$). Ainsi pour des inclusions sphériques en or (respectivement pour l'argent), nous savons que la longueur d'onde de la résonance plasmon se situe au voisinage de $\lambda_{RP}^{Au} = 560nm$ ($\lambda_{RP}^{Ag} = 400nm$), cette situation correspond donc à une particule de diamètre $D_{Au} = 120nm$ ($D_{Ag} = 80nm$). Au-delà de ces valeurs, la diffusion devient significative et pourrait même surpasser l'absorption.

Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la réponse optique est fortement influencée par beaucoup de paramètres et la résonance a tendance à se produire pour de plus grandes longueurs d'onde (proche infrarouge), en fonction de la fraction, du couplage et d'autres paramètres géométriques, donc cette limite pourrait éventuellement changer. Une étude dans ce sens, donnerait beaucoup d'informations sur le sujet.

6. Inclusions sphéroïdales

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à modéliser le cas d'inclusions 3D, de type sphéroïde prolate. L'anisotropie de l'inclusion a pour conséquence l'apparition de deux modes de résonance, le mode longitudinal (L) (illustration FIG. 5.44) et le mode court T (illustration FIG. 5.45), qui apparaissent en fonction de la direction de la polarisation du champ extérieur. Dans ces figures, nous donnons comme illustration, la cartographie des lignes de champ et de potentiel pour les deux modes.

On considère un prolate isolé dont le rapport grand axe $2b$ sur petit axe $2a$, est noté η , de fraction volumique ϕ_V , placé dans une matrice hôte diélectrique de permittivité $\epsilon_m = 2.25$. Nous supposons en premier lieu, que le champ est appliqué le long du grand axe comme l'illustre la figure 5.44, c'est-à-dire nous allons exciter le mode longitudinal L.

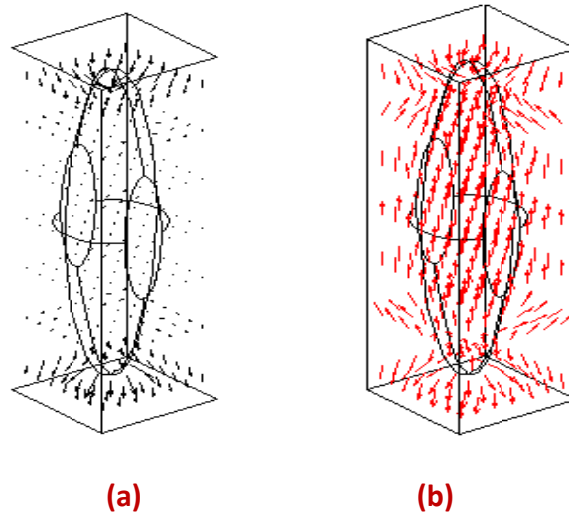


FIG. 5.44 : Distribution des lignes de champ électrique dans un prolate isolé (Au) dont la permittivité du métal est décrite par le modèle de DCP. $\phi_V = 0.3$, $\epsilon_m = 2.25$. $\eta = 80/20 = 4$.

(a) Mode L non résonant avec $E_R = 0.5eV$. (b) Mode L résonant avec $E_R = 1.5eV$

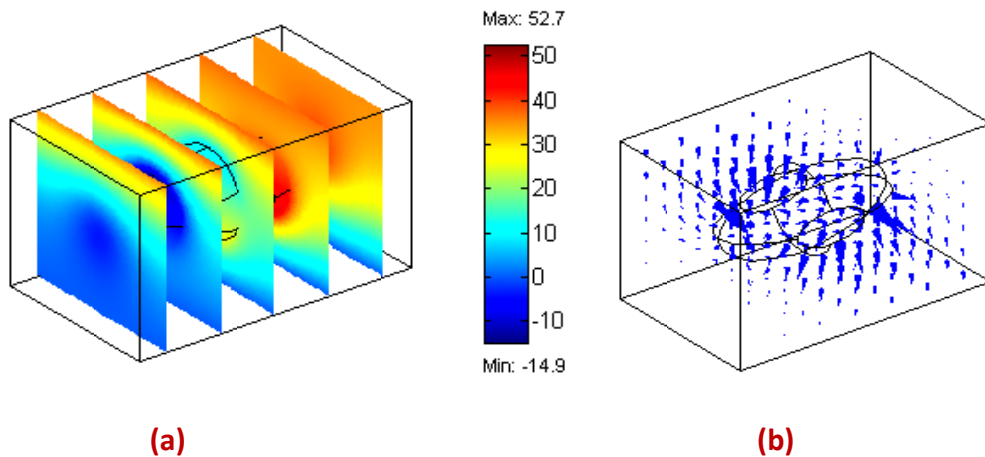


FIG. 5.45 : Distribution de potentiel et des lignes de champ électrique à travers une cellule contenant un prolate en Au dont la permittivité du métal est décrite par le modèle de DCP. Le mode T résonant ($E_R = 1.99eV$). $\epsilon_m = 2.25$. $\phi_V = 0.1$, $\eta = 40/20 = 2$.

On reporte sur les figures 5.46, les résultats de la simulation de la permittivité effective complexe selon l'axe (oz), pour différentes valeurs de η . Une comparaison est donnée à partir de la relation de Bohren-Bathan (Eqs. (3.36), (3.37)), pour une fraction $\phi_V = 0.1$. On relève un écart fréquentiel au voisinage de la résonance, entre les valeurs numériques par FEM et la formule théorique. On voit aussi que le mode résonant apparaît pour de grandes longueurs d'onde dans la bande infrarouge.

L'effet du facteur de forme η sur la position de la résonance est donné sur la figure 5.46.d En passant de $\eta = 2.5$ à $\eta = 4$, la résonance optique est décalée de $E_R \approx 1.9\text{eV}$ ($\lambda \approx 650\text{nm}$) à $E_R \approx 1.5\text{eV}$ ($\lambda \approx 824\text{nm}$). Le facteur η permet de contrôler la position de la RPS dans la bande proche infrarouge et plus ce facteur augmente plus la longueur d'onde de résonance devient grande.

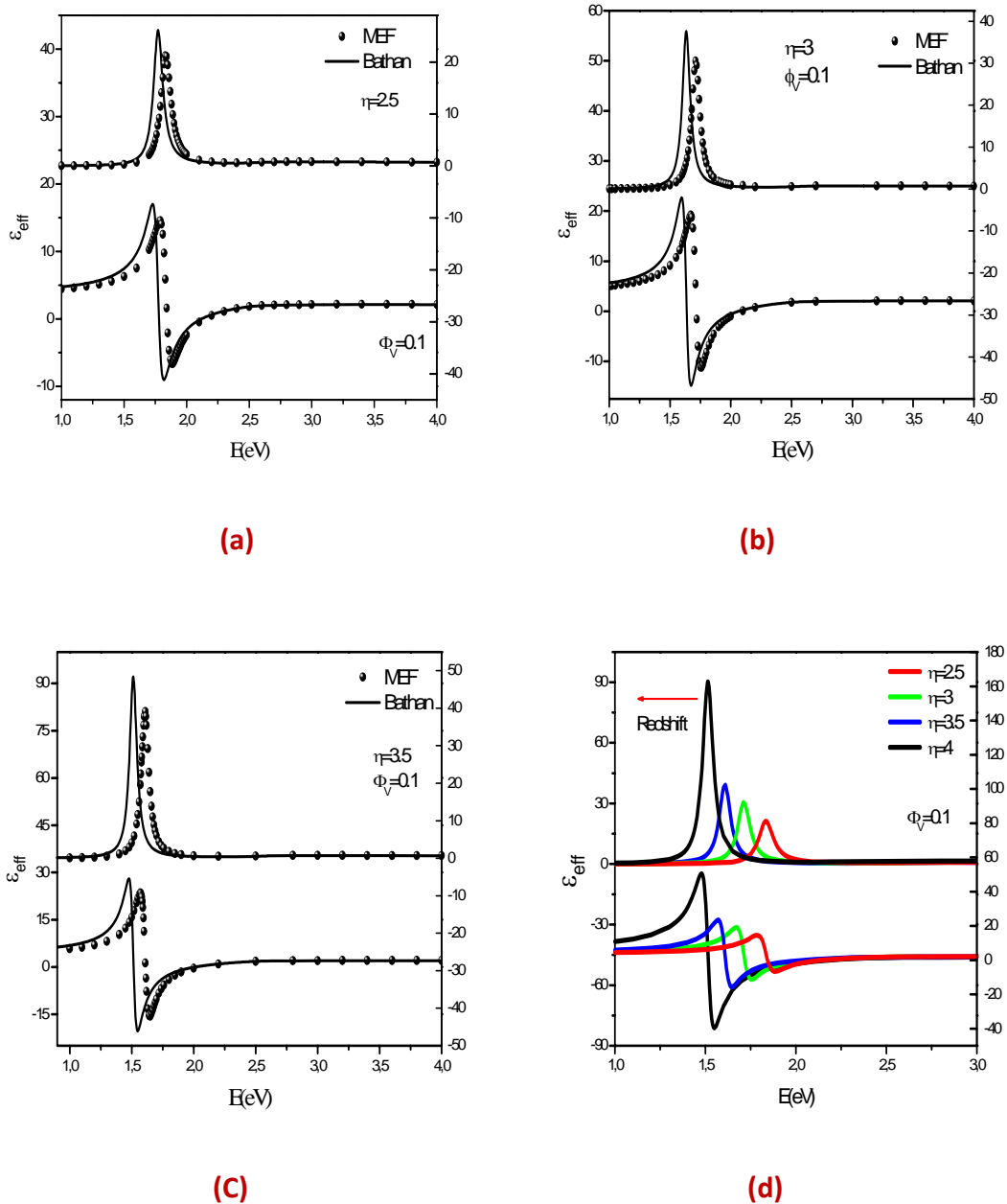


FIG. 5.46 : Fonction diélectrique effective (partie réelle et imaginaire), pour une inclusion prolata en Au, décrite par le modèle DCP. Une comparaison avec la formule de Bohren-Bathan est donnée.

Mode L, $\eta = 2.5$ (a) , $\eta = 3$ (b) , $\eta = 3.5$ (c) , différentes valeurs de η (d).

Dans la figure 5.47, on reporte les sections d'absorption obtenues à partir du th2, pour les deux modes (L) et (T). Une comparaison est donnée à partir de la formule de Ganz (pour ce type d'inclusion, la polarisabilité est parfaitement connue (Eq. (2.89))). On met en évidence les deux modes L et T qui se produisent respectivement dans l'infrarouge et le bleu. On constate la très bonne concordance entre les valeurs numériques et théoriques. Le spectre de résonance pour une orientation arbitraire est donné sur la figure 5.48, ou apparaissent les deux spectres dans le même graphe. Il faut noter que l'orientation de toute inclusion présentant une certaine anisotropie, par rapport au champ appliqué, est un facteur qui influence fortement les spectres de résonances.

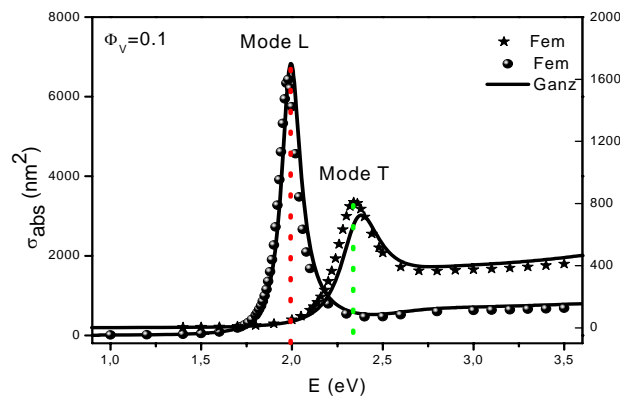


FIG. 5.47 : Section d'absorption des modes T et L, à travers une inclusion prolate en Au, décrite par le modèle de DCP. Comparaison entre les résultats par FEM selon th2 (points) et le résultat analytique de Ganz (ligne). $\phi_V = 0.1$, $\varepsilon_m = 2.25$, $\eta = 2$.

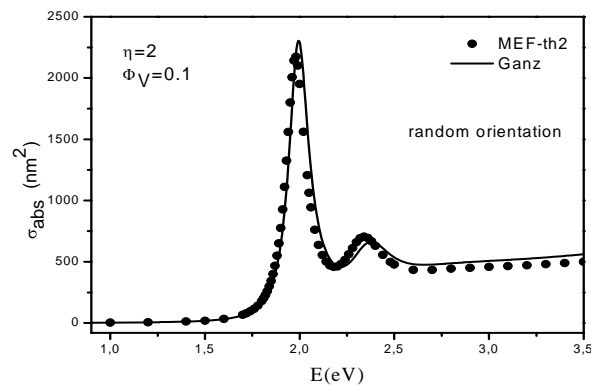


FIG. 5.48 : Idem que FIG. 5.47, orientation arbitraire

Pour procéder à la comparaison entre l'absorption et la diffusion pour les sphéroïdes de type prolate, on reporte sur la figure 5.49, les résultats de la simulation du mode L accompagnés des résultats théoriques pour les sections d'absorption et de diffusion. On considère une fraction volumique $\phi_V = 0.1$, on fixe $2a=20\text{nm}$ et on varie le facteur de forme η . Les résultats concordent que ce soit pour

l'absorption ou la diffusion. Cependant on note que L'absorption est largement plus grande que la diffusion pour ses dimensions.

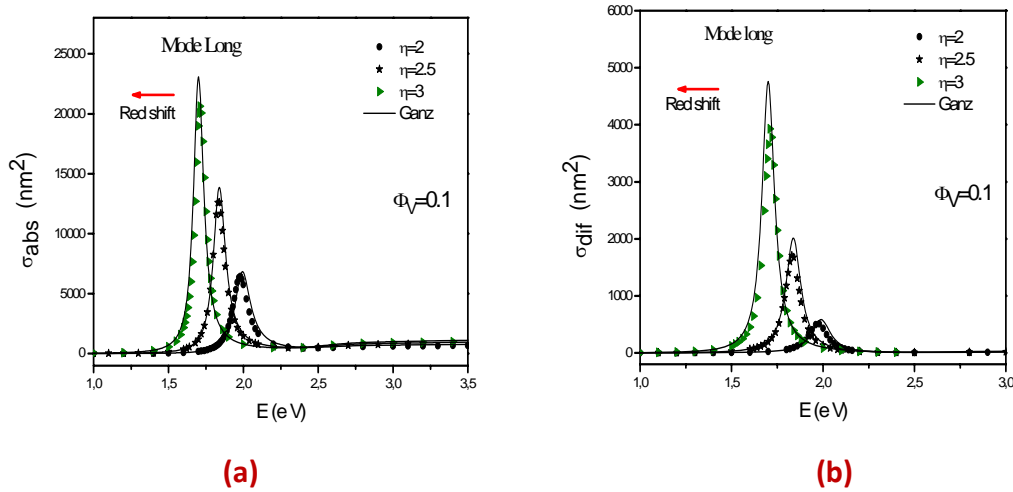


FIG. 5.49 : Section d'absorption (a) et de diffusion (b), pour le mode L, à travers une inclusion prolate en Au, décrite par le modèle de DCP, pour différentes valeurs de η ($\eta = 2, 2.5, 3$). Comparaison entre les résultats par FEM (th2) et le résultat analytique de Ganz (ligne). $a = 20nm$ $\phi_V = 0.1$, $\epsilon_m = 2.25$.

On rappelle que la formule de Ganz est valable pour les faibles fractions. Pour cela, nous allons augmenter la valeur de ϕ_V à 0.3, et on prend un prolate avec $2a=40nm$, $2b=80nm$ ($\eta = 2$). Les résultats numériques par FEM sont donnés sur la figure 5.50.

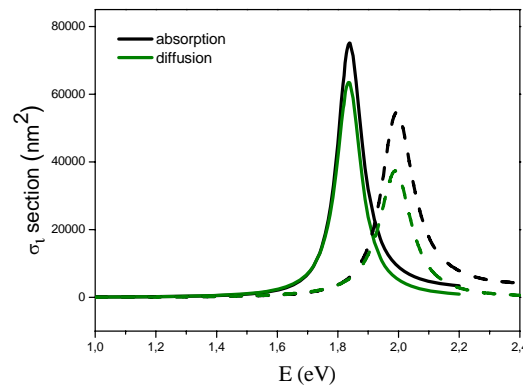


FIG. 5.50 : Section d'absorption et de diffusion du mode L, à travers un inclusion prolate en Au. Modèle de DCP. $\eta = 2$. $a = 40nm$, $b = 80nm$ $\phi_V = 0.3$, $\epsilon_m = 2.25$. Les résultats FEM (lignes solides) et résultat analytique de Ganz (lignes en traits).

La courbe (FIG. 5.50) montre que l'absorption et diffusion sont de valeurs grandes et assez comparables. On remarque que le modèle Ganz présente un spectre décalé par rapport à celui de la simulation ($\phi_V = 0.3$), il passe d'une fréquence de $E_R \approx 2eV$ ($\lambda \approx 620nm$) à $E_R \approx 1.84eV$ ($\lambda \approx 672nm$), bien que juste la fraction volumique qui change (on a maintenu les autres grandeurs constantes). Ceci montre l'effet de la fraction sur le spectre qui sera plus décalé vers le proche infrarouge, par rapport à celui donné par la formule de Ganz, qui est par conséquent valable pour les faibles valeurs de la fraction ou pour des inclusions diffusantes dispersées et sans interactions.

7. Inclusions Cylindriques

Des variations dans la forme et la taille de la particule altèrent l'extinction des modes de résonance. Dans cette section, nous allons considérer une forme devenue récemment, très populaire dans la conception des nanostructures plasmoniques, c'est la forme cylindrique (nanorod).

Les nanocylindres peuvent croître d'une façon électrochimique dans un substrat poreux comme l'Oxyde d'Aluminium anodique (Anodic Aluminium Oxide, AAO). Le diamètre du cylindre est déterminé par la géométrie de la matrice en AAO. Ce diamètre peut varier entre 10nm à une centaine de nanomètres. Leur longueur peut varier de 20nm à la limite de la hauteur de l'AAO (typiquement quelques centaines de nanomètres). Tous ces paramètres, longueur, rapport longueur/diamètre, inter-séparation ont un impact sur la réponse optique de ce composite.

Le facteur de dépolarisation du cylindre dépend de beaucoup de facteurs, de la forme de l'inclusion et aussi de sa permittivité et de celle de la matrice hôte. Il n'est pas défini d'une façon exacte. Certaines modélisations numériques donnent des tableaux de valeurs en fonction du rapport h/D et pour un milieu bien déterminé.

Soit un cylindre de hauteur finie h et de diamètre D . On reporte sur la figure 5.51, les résultats de la simulation pour la fonction diélectrique effective. Faute d'existence de valeur analytique pour le FD qui permettra la comparaison et suite à une simple curiosité, nous avons cherché à connaître la valeur du FD pour ce type d'inclusion, qui ferait coïncider les résultats numériques à la théorie du milieu effectif. Nous avons donc procédé dans le sens inverse, c'est-à-dire à partir de la courbe donnant la permittivité effective, nous avons estimé la valeur de FD égal à $A = 1/9.6 \approx 0.1042$. Ce facteur de dépolarisation relatif à une inclusion en or, cylindrique, possédant $h/D=3.42$, fait exactement correspondre, les résultats numériques et analytiques.

Dans la figure 5.52, est donné un exemple des résultats de la simulation pour les sections d'absorption et de diffusion pour un cylindre isolé fini, pour deux valeurs de la hauteur $h=120nm$ et $h=140nm$. On note que la diffusion est plus significative que l'absorption.

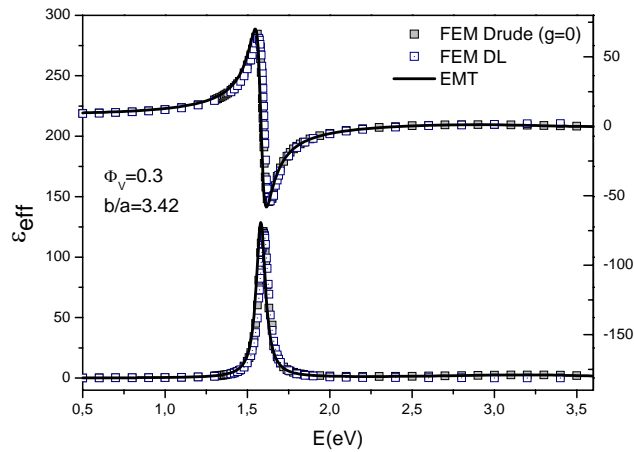


FIG. 5.51 : Fonction diélectrique effective (partie réelle et imaginaire), selon l'axe long, d'une inclusion cylindrique en Au, décrite par le modèle de Drude ($g=0$) et le modèle de Drude Lorentz. Les résultats par FEM et les résultats EMT avec le FD $A=0.10416$ (ligne solide) sont donnés pour $\epsilon_m = 1.776$, $\phi_V = 0.3$, $h/D=3.42$.

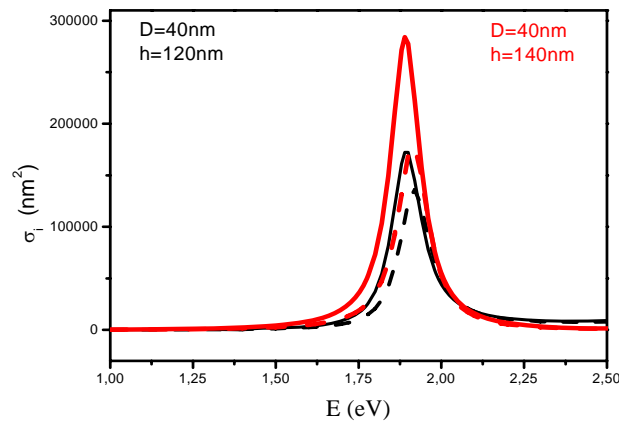


FIG. 5.52 : Section d'absorption (ligne en traits) et de diffusion (ligne solide) du mode L à travers un cylindre en Au de diamètre $D=40\text{nm}$ et de hauteur h , $\epsilon_m = 2.25$, $\phi_V = 0.1$. $h=120\text{nm}$ (noir) et $h=140\text{nm}$ (rouge).

Faute d'existence de formules analytiques de la polarisabilité d'un cylindre fini, les scientifiques ont tendance à simuler un cylindre par la forme prolate; dans ce contexte, nous allons donc présenter un graphe comparatif (**FIG. 5.53**), entre la formule analytique d'un prolate et la simulation pour un cylindre avec les mêmes facteurs de forme, c'est dire que $\eta = h/D$, avec une fraction $\phi_V = 0.1$. Les volumes des inclusions qui influencent sur l'amplitude des sections, étant différents (cylindre et prolate), nous allons donné les spectres d'absorption et de diffusion normalisés.

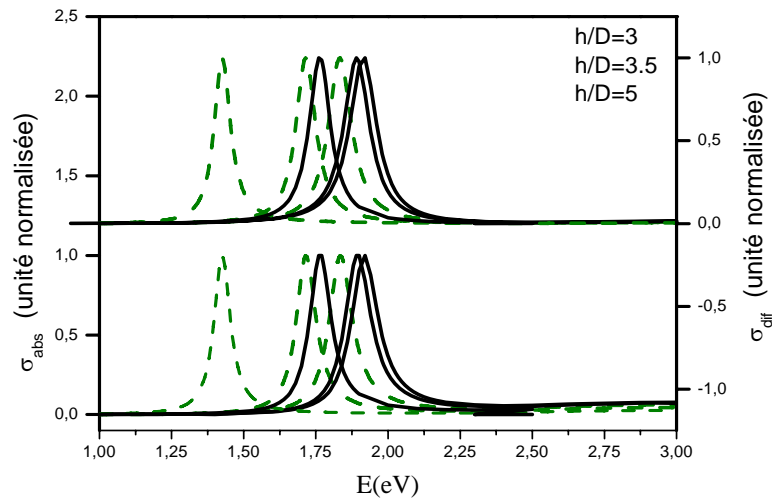


FIG. 5.53 : Section d'absorption et de diffusion (grandeurs normalisées) du mode L. Comparaison entre inclusion cylindrique (ligne solide) et prolata (ligne en traits) pour différentes valeurs de h/D ($h/D=3, 3.5, 5$). $\varepsilon_m = 2.25$, $\phi_V = 0.1$.

La description du comportement général du mode L des nanocylindres est compatible avec celui obtenu pour les prolates isolés ou de faible fraction volumique obtenu dans le cadre de la théorie dipolaire, cependant la position spectrale de cette résonance, n'est pas conforme à celle de cylindres dans un réseau, c'est-à-dire que la réponse des sphéroïdes apparaît à des longueurs d'onde beaucoup plus grandes.

Le décalage du mode L de l'inclusion cylindrique vers le rouge en fonction du facteur de forme est qualitativement identique, cependant il est plus petit que celui prévu pour le cas de la résonance dipolaire isolée du sphéroïde. Ces conclusions et observations concordent très bien avec ceux donnés dans [14].

8. Inclusions avec enrobage

8.1 Sphère avec enrobage

Généralement dans les diverses applications notamment dans le secteur biologique, ces inclusions métalliques sont souvent enrobées d'une seconde couche (ou plus), soit pour les rendre biocompatibles en utilisant des matériaux de type polymères, ou pour soit pour les protéger. L'objectif de cette section est de pouvoir quantifier sur des exemples précis, l'effet de l'enrobage (shell), de son épaisseur et ses propriétés diélectriques sur la résonance optique. Ces structures sont de type trois phases (FIG. 5.54).

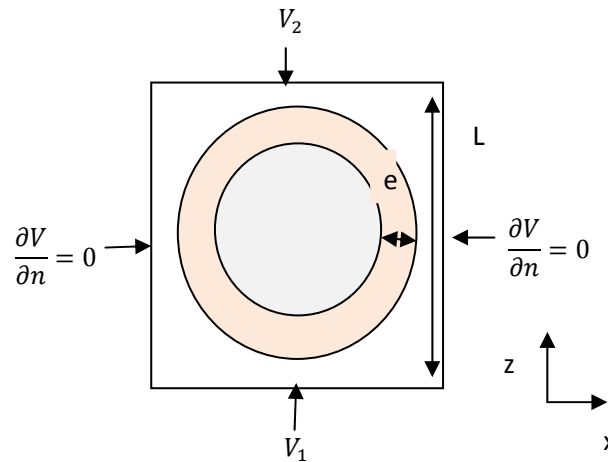


FIG. 5.54 : Schéma de la cellule unitaire du composite contenant une inclusion encapsulée. Nous fixons $V_1=0V$ et $V_2=L$ et faisons usage des conditions aux limites sur les deux autres faces. La permittivité effective est obtenue dans la direction du champ électrique appliqué, c'est-à-dire (oz).

Nous considérons une première série de calculs pour une sphère isolée en or dont la permittivité est décrite par le modèle DCP, encapsulée par une couche d'épaisseur e et de permittivité ϵ_s . La sphère enrobée est incluse dans une matrice environnante de permittivité ϵ_m . Dans ce qui suit, nous focalisons nos calculs sur l'effet de la dimension de la couche d'encapsulation et sa permittivité sur les caractéristiques de la résonance. Juste pour différencier entre la matrice hôte et le shell, on considère la matrice comme étant l'eau d'indice de réfraction aux fréquences optiques $n=1.33$ (permittivité $\epsilon_m = 1.77$).

Sur la figure 5.55, on reporte les résultats de la simulation, de l'évolution de la permittivité effective, pour diverses valeurs de l'épaisseur du shell. Une comparaison est donnée à partir de l'équation (3.29). On voit que les résultats de la simulation concordent avec la formule analytique et que l'intensité de la permittivité effective diminue fortement avec l'augmentation du shell.

Sur la figure 5.56, on voit que l'augmentation de la permittivité de la matrice ou celle de l'enrobage a tendance à renforcer l'absorption donc l'extinction (pour ce diamètre qui est faible, la diffusion est faible). Un léger décalage vers l'infrarouge est observé.

L'augmentation de l'épaisseur du shell (FIG. 5.57) a pour effet d'augmenter le spectre d'absorption, mais de façon limitée, ou il nous semble selon cette figure, qu'à partir d'une certaine épaisseur, rien ne va plus changer 'saturation'. Toutes ses effets sont reliés à la distribution du champ dans le composite.

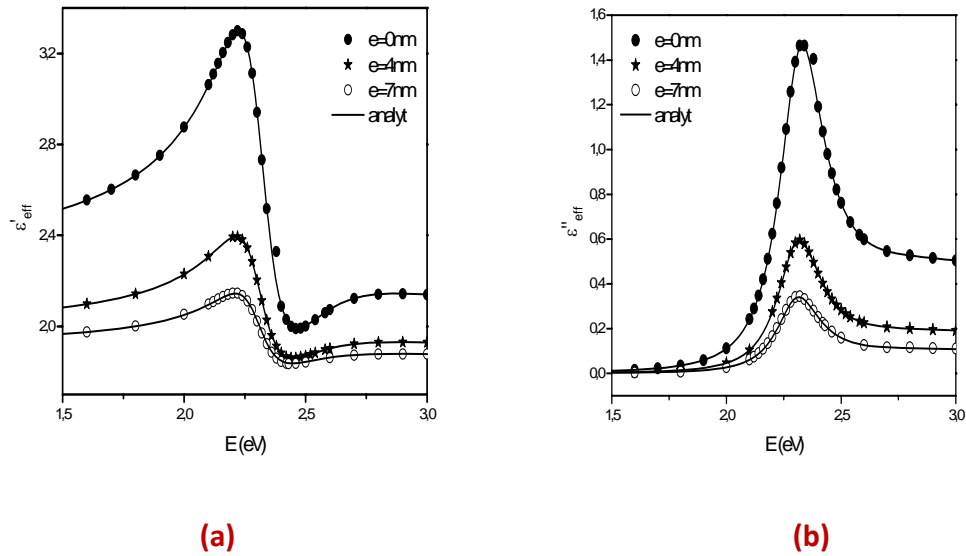


FIG. 5.55 : Effet de l'épaisseur du shell sur la permittivité effective (partie réelle (a) et imaginaire (b)) d'une inclusion sphérique enrobée de permittivité décrite par le modèle DCP, de diamètre D , placée dans une matrice diélectrique. $D=20\text{nm}$, $\phi_V = 0.1$, $\epsilon_S = 2.25$ et $\epsilon_m = 1.77$

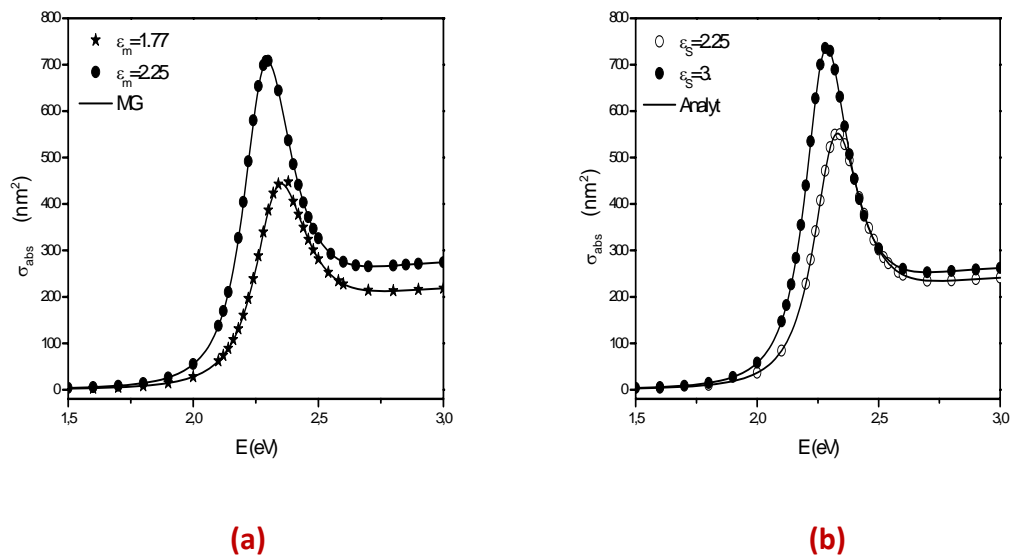


FIG. 5.56 : Section d'absorption d'une inclusion sphérique enrobée, de permittivité décrite par le modèle DCP, de diamètre D , placée dans une matrice diélectrique. Comparaison entre les résultats numériques MEF (points), les résultats analytiques (ligne solide). $D=20\text{nm}$, $\phi_V = 0.1$. (a) effet de la permittivité de la matrice. (b) Effet de la permittivité de l'enrobage (shell) $\epsilon_m = 1.77$, $e=4\text{nm}$.

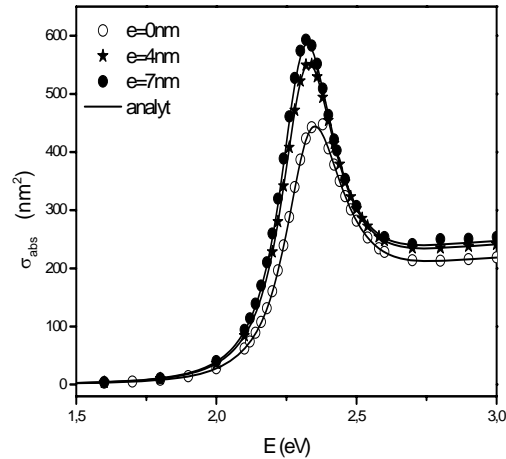


FIG. 5.57 : Section d'absorption d'une inclusion sphérique enrobée, de permittivité décrite par le modèle DCP, de diamètre D , pour différentes valeurs d'épaisseur e . Les résultats numériques (points), les résultats analytiques (ligne solide). $D=20\text{nm}$, $\phi_V = 0.1$, $\varepsilon_S = 2.25$ et $\varepsilon_m = 1.77$

8.2 Cylindre avec enrobage

L'augmentation de l'épaisseur de l'enrobage cylindrique, s'effectue en maintenant le diamètre de l'inclusion métallique et sa hauteur constantes, $D=10\text{nm}$ et $h=50\text{nm}$, ce qui signifie que le facteur de forme de l'inclusion métallique est aussi maintenu constant $h/D=2.5$. Nous avons opté pour un enrobage diélectrique cylindrique de même hauteur h et dont le diamètre varie en fonction du besoin. Ceci a pour effet d'augmenter l'épaisseur, mais de diminuer le facteur de forme de l'inclusion enrobée.

Pour pouvoir différencier entre les différentes phases, la matrice hôte est choisie une phase d'eau, de permittivité dans la bande optique égale $\varepsilon_m = 1.77$.

On reporte sur la figure 5.58 et 5.59, les résultats de la simulation par FEM respectivement de la section d'absorption et de diffusion. Le curieux effet que nous observons que l'augmentation de l'épaisseur à tendance à faire décaler la RPS vers le proche infrarouge, de $e=0\text{nm}$ à $e=4\text{nm}$, on passe de $E_R = 1.8\text{eV}$ ($\lambda = 687\text{nm}$) à $E_R = 1.35\text{eV}$ ($\lambda = 915\text{nm}$). Bien que le facteur de forme diminue puisque le diamètre augmente, le décalage est assez conséquent vers le proche infrarouge.

Lorsqu'on passe d'une épaisseur $e=0\text{nm}$ à $e=4\text{nm}$, la valeur de la section d'absorption à la RPS est multipliée par 2 et la section de diffusion est multipliée par 6.

Ces résultats, montrent que ces cylindres métalliques encapsulés par une ou plusieurs couches de diélectriques ont des résonances optiques qui pourraient être éventuellement contrôlées non pas par le facteur de forme, mais par les épaisseurs des couches constitutives.

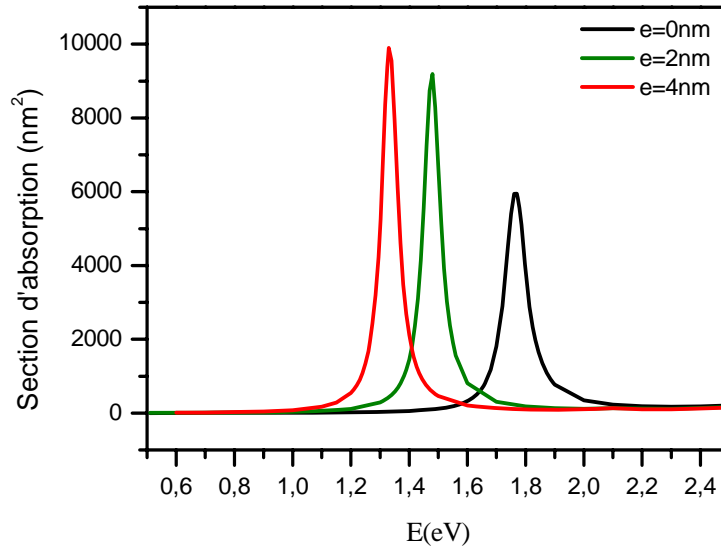


FIG. 5.58 : Section d'absorption d'une inclusion cylindre enrobée, de permittivité décrite par le modèle DCP, placé dans une matrice diélectrique, pour différentes valeurs d'épaisseur e . $\phi_V = 0.1$, $\varepsilon_s = 2.5$ et $\varepsilon_m = 1.77$, $D = 10\text{nm}$, $h = 50\text{nm}$

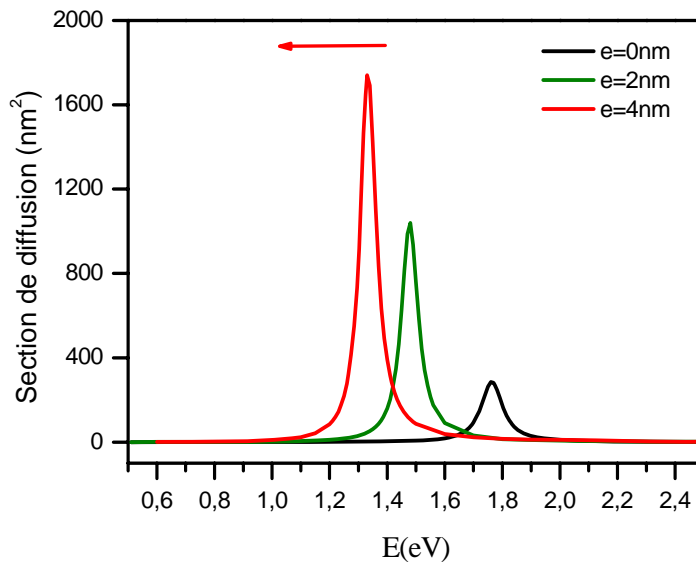


FIG. 5.59 : Idem que la FIG. 5.58 : Section de diffusion

Dans le cas du cylindre métallique qui se forme dans la matrice AAO, il peut exister un espace d'air creux entre l'inclusion et la matrice, est ce que cette épaisseur d'air pourrait elle influencer sur le spectre de résonance? La simulation numérique par éléments finis donnerait éventuellement une réponse à cette question.

9. Conclusion

Nous avons développé une étude numérique sur les paramètres physiques caractérisant la résonance optique de structures composites, contenant des inclusions métalliques de forme diverses. Ces résultats spécifient le rôle important de la géométrie de l'inclusion et illustrent le fait que la RE est une propriété extrinsèque associée à la structure considérée et permet la caractérisation d'un objet polarisable à permittivité négative avec un rayonnement électromagnétique incident dans l'hypothèse quasi-statique. Nous avons pu à partir du modèle numérique étudier l'effet de chaque paramètre indépendamment. Une confrontation avec les modèles analytiques a montré que les résultats concordent très bien pour les faibles fractions pour lesquelles ces modèles analytiques sont reconnus valables, et que la MEF devient un outil puissant donnant une étude plus large que ce soit pour les grandes fractions ou bien pour la caractérisation des couplages et les effets de polarisation.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le couplage de la lumière avec les excitations plasmoniques que constituent les nanostructures métalliques, constitue des réponses optiques très intéressantes. Toutes ces propriétés dépendent largement de paramètres tels que les dimensions et les formes des nanométaux, ainsi que la matrice dans laquelle ils sont insérés. Le contrôle de la réponse optique, comme nous l'avons vu se fait à partir de ces paramètres.

La prédiction des propriétés optiques d'un matériau hétérogène, connaissant les propriétés de ses constituants, et la caractérisation des interactions spécifiques qui se créent dans le matériau entre les différentes substances sont des tâches souvent difficiles. L'emploi des techniques analytiques pour l'étude des structures hétérogènes reste limité aux matériaux présentant surtout des configurations symétriques, comme par exemple les milieux comportant uniquement des inclusions sphériques, et pour les faibles concentrations de particules dans la matrice. Il est donc nécessaire d'avoir recours à d'autres méthodes qui permettent de traiter les matériaux comportant des inclusions de formes géométriques plus complexes, les plus proches de la réalité, et dont les concentrations sont importantes. Aussi, le problème de la dispersion aléatoire des inclusions doit être également considéré. Une alternative pour traiter de tels problèmes de manière systématique est l'utilisation des méthodes numériques. Et c'est sur l'utilisation de l'une des méthodes numériques, développée au sein de ce travail à savoir la méthode des éléments finis que nous avons construit notre formalisme. La souplesse de la FEM fait qu'elle possède toutes ses caractéristiques.

La FEM présente également d'autres avantages par rapport aux nombreuses formules analytiques de prédiction de la réponse optique via la fonction diélectrique effective. Elle permet de traiter simultanément les anisotropies de forme et d'orientation des inclusions, les variations de fractions volumiques dans la matrice tout en tenant compte des interactions multipolaires dans le matériau. Un autre avantage de l'algorithme employé est celui du rapport illimité (très grand) des permittivités des phases constituantes, contrairement aux formules analytiques où il constitue un obstacle. Parmi les formules analytiques présentées dans ce travail, seule la théorie de Maxwell Garnett a pu caractériser la réponse optique qui par ailleurs reste valable pour les faibles fractions et les formes sphériques.

Nous avons montré que la FEM permet de calculer de manière précise et rigoureuse, la réponse optique via la permittivité effective du composite avec des inclusions discoïdales et sphériques distribuées périodiquement. Nous avons confronté notre simulation avec la formule analytique de Ganz, pour le cas de sphéroïdes. Ensuite nous avons présenté nos résultats numériques pour les inclusions cylindres et inclusions possédant un enrobage. Dans ce travail, l'outil informatique a permis d'étudier indépendamment l'effet de chaque paramètre, où nous avons mis l'effet du couplage et l'exaltation et le confinement du champ électromagnétique.

Comme perspectives, est d'appliquer la méthode des éléments finis pour ces nanostructures métalliques en surpassant la limite quasi-statique posée au cours de ce travail.

La modélisation et l'utilisation des méthodes numériques constituent des outils appréciables pour la détermination des propriétés physiques des matériaux composites. Elles permettent une économie de moyens et de temps dans la conception et la prédiction des caractéristiques des hétérostructures.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Norlander, F. Le: *Plasmonic structure and electromagnetic field enhancements in the metallic nanoparticle-film system*. Appl. Phys. B. 84, 35-41 (2006).
- [2] T.J. cui, D.R Smith, R. Liu: *Metamaterials, theory, design and applications*. Springer (2010).
- [3] O. Kiriyenko, W. Hergert, S. Wackerow, M. Beleites, H. Graener: *Photonic, plasmonic structures from metallic nanoparticles in a glass matrix*. Proc. of the Comsol conf. Hannover, (2008).
- [4] S. K. Mandal, R. K. Roy, A. K. Pal: *Effect of particle shape distribution on the surface plasmon resonance of Ag-SiO₂ nanocomposite thin films*. J. Phys. D: Appl. Phys. 36 261–265, (2003).
- [5] S. K. Mandal, R. K. Roy, A. K. Pal: *Surface plasmon resonance in nanocrystalline silver particles embedded in SiO₂ matrix*. J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 2198–2205, (2002).
- [6] K. S. Lee, M. A. El-Sayed: *Dependence of the enhanced optical scattering efficiency relative to that of absorption for gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape, and medium refractive index*. J. Phys. Chem. B109, 20331-20338, (2005).
- [7] J. Zhu, J. J. Li, J. W. Zhao, S. Wei Bai: *Light absorption efficiencies of gold nanoellipsoid at different resonance frequency*. J Mater. Sci. 43:5199–5205, (2008).
- [8] W. Ni, X. Kou, Z. Yang, J. Wang: *Tailoring Longitudinal Surface Plasmon wavelengths, scattering and absorption cross sections of gold nanorods*. Am. chem. society, Acsnano.org, Vol. 2, N4, 677–686, Mars (2008).
- [9] A.N. Lebedeva, O. Stenzel: *Optical extinction of an assembly of spherical particles in an absorbing medium, application to silver clusters in absorbing organic materials*. Eur. Phys. J. D 7, 83–88. (1999).
- [10] Q. Fu, W. Sun: *Apparent optical properties of spherical particles in absorbing medium*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 100, 137–142, (2006).
- [11] G.P. Wiederrehta: *Near-field optical imaging of noble metal nanoparticles*. Eur. Phys. J. Appl. Phys. 28, 3–18, (2004).
- [12] N.N. Nedyalkov, S.E. Imamova, P.A. Atanasov, M. Obara: *Near Field, localization mediated by a single gold nanoparticle embedded in transparent matrix: application for surface modification*. Applied Surface Science, Elsevier, 255, 5125-5129 (2009).
- [13] F.E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q.A. Pankhurst, K. P.Martinek: *Before striking gold in gold-ruby glass*. Nature 407, 691, (2000).
- [14] G.P. Wiederrecht: *Handbook of Nanoscale Optics and Electronics*. Chap.1, Elsevier (2010).
- [15] M. Dressel, G. Grüner: *Electrodynamics of Solid, Optical proprieties of electron in matter*. Cambridge Univ. Press. (2002).
- [16] H. Ehrenreich, H.R. Phillipp: *Optical properties of Ag and Cu*. Phys. Review Vol 128. N4, 622-1629, Nov. (1962).

- [17] P. Haefnere, E. Luck, E. Mohler: *Magneto optical Properties of Surface Plasma Waves on Copper, Silver, Gold, and Aluminum*. phys. stat. sol. (b) 185, 289, (1994).
- [18] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, New York, (1971).
- [19] E.G. Maksimov, I. I. Mazin, S. N. Rashkeev, Yu. A. Uspenski: *First principles calculations of the optical properties of metals*. J. Phys. F: Met. Phys. **18**, 833-849, (1988).
- [20] M.A. Ordal, L.L. Long, R.J. Bell & all: *Optical properties of the metals Al, co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti and W in the infrared and far infrared*. Applied Optics, Vol. 22, N7, 1099-1119, (1983).
- [21] P.B. Johnson, R.W. Christy: *Optical constants of the Noble metals*. Phys. Review B. Vol. 6. N12, 4370-4379, (1972).
- [22] E.D. Palik: *Handbook of optical constants of solids*. Elsevier 1998.
- [23] I. El-Kady, M. M. Sigalas, R. Biswas & all : *Metallic photonic crystals at optical wavelengths*. Phys. Review B. Vol. 62, N23 1 Dec. (2000)
- [24] Prasanta Misra: *handbook of metal physics, metallic nanoparticles*. Elsevier 2009.
- [25] M. Brack: *The physics of simple metals clusters, self consistent Jellium model and semiclassical approaches*. Reviews of modern physics. Vol. 65, N3, 677-686, (1993)
- [26] U. Kreibig, L. Genzel: *Optical absorption of small metallic particles*. Surface Science 156, 678, (1985).
- [27] R. Kubo, A. Kawabata, S. Kobayashi: *Electronic properties of small particles*. Ann. Rev. Mater. Sci. 14, 49-66, (1984).
- [28] V.P. Drachev, U.K. Chettiar, A.V. Kildishev & all: *The Ag dielectric function in plasmonic metamaterials*. Optics express Vol. 16, N2, 1186-1195, Janv. (2008)
- [29] M.M. Alvarez, J. T. Khoury, T. G. Schaaff & all: *Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules*. J. Phys. B. 101, 3706-3712, (1997).
- [30] G. Weick, R.A. Molina, D. Weinmann, R.A. Jalabert: *Lifetime of the first and second collective excitations in metallic nanoparticles*. Phys. Rev. B 72, 115410, (2005).
- [31] A.Vial, T. Laroche: *Description of dispersion proprieties of metals by means of the critical points model and application to the study of resonant structures using the FDTD method*. J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 7152-7158, (2007).
- [32] A.Vial, T. Laroche: *Comparison of gold and silver dispersion laws for FDTD simulations*. Appl. Phys. B 93, 139-149, Sept. (2008).
- [33] J.Y. Lu, Y.H. Chang: *Implementation of an efficient dielectric function into the finite difference time domain method for simulating the coupling localized surface plasmons of nanostructures*. Art. in Press. Super lattices and microstructures. Elsevier (2009).
- [34] F. Hao, P.Nordlander, Chem. Phys. Letter.446, 115 (2007)
- [35] M. Cini, P. Ascarelli: *Quantum size effects in metal particles and thin films by an extended RPA*. J. Phys. F: Metal Phys. Vol. 4, 1998-2008, Nov. (1974).

- [36] I.W. Sudiarta, P. Chylek: *Mie-scattering formalism for spherical particles embedded in an absorbing medium*. J. Opt. Soc. Am. A, Vol 18, N6, 1276-1277, Juin (2001).
- [37] C.F. Bohren, D. R. Huffman: *Absorption and Scattering of Light by small particles*. Wiley. (1983).
- [38] Q. Fu, W.B. Sun: *Light scattering and absorption by spherical particles in an absorbing medium*. Tenth ARM Team Meeting. S.A. Texas, Mars (2000).
- [39] J.D. Jackson, *Classical electrodynamics*. 3^{ième} edition. John Wiley. (1999).
- [40] M. Meier, A. Wokaun. *Enhanced fields on large metal particles, dynamic depolarization*. Opt. Lett. 8, 581, (1983).
- [41] <http://www.t-matrix.de/> *Electromagnetic scattering program by Thomas Wried*
- [42] M.I.Mishchenko, J.W.Hovenier, L.D.Travis: *Light Scattering by Nonspherical Particles, theory, measurements, and applications*. Academic Press, San Diego, (2000).
- [43] A. V. Alekseeva, V. A. Bogatyrev, L. A. Dykman & all: *Preparation and optical scattering characterization of gold nanorods and their application to a dot-immunogold assay*. Applied optics, Vol. 44, N. 29, 6285-6296, Oct. (2005).
- [44] S. Berciaud, Thèse. Université bordeaux 1, (2006).
- [45] G. Yin, S.Y. Wang, M. Xu, L.Y. Chen: *Theoretical calculation of the optical proprieties of gold nanoparticles*. J. Korean Ph. Soc. Vol 49 N5, 2108-2111, (2006).
- [46] J. Zhu, J.J. Li, J.W. Zhao: *Light absorption efficiencies of gold nanoellipsoid at different resonance frequency*. J. Matter Sci. 43, 5199-5205, Juin (2008).
- [47] P.W. Barber, D.Wang: *Rayleigh-Gans-Debye applicability to scattering by non-spherical particles*. Applied Optics, Vol 17 N5, 797-800, Mars (1978).
- [48] K.S. Lee, M. El Sayed: *Dependance of the enhanced optical Scattering efficiency relative to that absorption for Gold metal nanorods on aspect ratio, size, end-cap shape and medium index*. J. Phys. Chem. B 109, 20331-20338, (2005).
- [49] S. Link, M. B. Mohamed, M.A. El Sayed: *Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant*. J. Phys. Chem. B. 103, 3073-3077, (1999).
- [50] H.A. Keul, M. Moeller, M. R. Bockstaller: *Effect of solvent isotopic replacement on the structure evolution of gold nanorods*. J. Phys. Chem. C 112, 13483-13487, (2008).
- [51] M. Liu, P. Guyot-Sionnest: *Preparation and optical proprieties of silver chalcogenide coated gold nanorods*. J. Mater. Chem. 16, 3942-3945, (2006).
- [52] D.R. Smith, J.B. Pendry: *Homogenization of metamaterials by field averaging*. J. Opt. Soc. Amer. B 23, 391 (2006).
- [53] R. Liu, T.J. Cui, D. Huang, B. Zhao, D.R Smith: *Description and explanation of electromagnetic behaviors in artificial metamaterials based on effective medium theory*. Phys. Rev. E76, 026606 (2007).

- [54] J.C. Maxwell Garnett: *Colours in metal glasses and in metallic films*, Philos. Trans. R. Soc. Lond. A 203, 38-420, (1904).
- [55] D.A.G. Bruggeman: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, Ann. Phys. (Leipzig) 24, pp. 636-679, (1935).
- [56] S.K. Kanaun, V.M. Levin: *Self-Consistent Methods for Composites*. Vol.1: Static Problems. Springer (2008).
- [57] C. Pecharroman, J.E. Iglesias: *Effective dielectric of proprieties of packed mixtures of insulator particles*. Phys. Rev. B, Vol 49, N 11, 7137-7147, Mars (1994).
- [58] J.L. Volakis, A. Chatterjee, L.C. Kempel: *Finite element method for electromagnetic, antennas, microwave circuits and scattering applications*. Oxford, IEEE Press, (1998).
- [59] Y. Hao, R. Mittra: *FDTD modeling metamaterials, theory and applications*. Artech. House. (2009).
- [60] L. Eyges: *The classical electromagnetic field*. Edition Dover 43-45, (1972).
- [61] A. Medjdoubi, Thèse, Univ. Bretagne Oct. (2007).
- [62] B. Sareni: *Etude de la permittivité effective des matériaux composites*. J. Phys. III, Fr.7, 793-801, Avril, (1997).
- [63] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado & all: *The optical Proprieties of metal nanoparticles, the influence of Size, Shape and dielectric environment*. J. Phys. Chem. B. 107, 668-677, (2003).
- [64] P. Mallet, C.A. Guerin, A. Sentenac: *Maxwell-Garnett mixing rule in the presence of multiples scattering, derivations and accuracy*. Phys. Rev. B 72, 014205(9), Juillet (2005).
- [65] C.J.F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier Science Publishing Co., Amsterdam, 1952.
- [66] H. Looyenga, *Dielectric constants of heterogeneous mixtures*, Physica 31, (1965), pp. 401-406.
- [67] K.V. Rottkay, T. Richardson, M. Rubin, J. Slack: *effective medium approximation of the optical Proprieties of electrochromic Cerium-Titanium oxide compounds*. SPIE, Vol 3138, 9-19, (1997).
- [68] B. Sareni, L. Krahenbuhl, et A. Beroual: *Effective dielectric constant of random composite materials*. J. Appl. Phys. 81 (5), 1, 2375-2383, March (1997).
- [69] J. Martín-Herrero, J. F. Peón-Fernández: *Computation of longwave electromagnetic response of nonhomogeneous Media*. IEEE Trans. on geosc. and remote sensing, Vol. 43, N. 7, July (2005).
- [70] D. Stauffer, A. Aharony: *Introduction to the percolation theory*. Taylor & francis, (2003)
- [71] G. Grimmett: *Percolation*. Springer, 2ième edition, (1999).
- [72] A.K. Sarychev, V.M. Shalaev : *Electrodynamics of metamaterials*. World Scientific. 11-18, (2007).
- [73] P. Keblinski, F. Cleri: Phys. Rev. B 69, 184201, (2004).
- [74] D. Bergman, D. Stroud, Solid State Phys. 46, 147, (1992).

- [75] M. Moreaud, thèse de doctorat de l'Ecole des Mines Paris. (2006).
- [76] G. Lubkowski, R. Schuhmann, T. Weiland: *Extraction of effective metamaterial parameters by parameter fitting of dispersive models*. Microwave and Optical tech. letters, Vol 49, N2, Feb, 285-288, (2007).
- [77] B. Hallouet, R. Pelster: *3D-Simulation of Topology-Induced Changes of Effective permeability and Permittivity in Composite Materials*. Hindawi Pub. Corp. J. of Nan. Art. ID 80814, 8 p, (2007).
- [78] E. Saenz, P.M.T. Ikonen, & all: *On the definition of effective permittivity and permeability for thin composite layers*. Arxiv: Physics. class-ph, 070311. Mars (2007).
- [79] J.N. Reddy: *An introduction to Finite element method*. Mc Graw Hill Inc. (1993).
- [80] G. Dhatt, G. Touzot : *Une présentation de la méthode des éléments finis*. Maloine S.A, collection Université de Compiègne. (1984).
- [81] Thomas J.R. Hughes: *The finite element method, linear static and dynamic finite analysis*. Dover Publications. (1987).
- [82] R. Fikri, J.P. Vigneron: *Performances on the finite element method in near field optics*. Phys. Chem. News 36, 44-51, July 2007.
- [83] B. Sareni , L. Krahenbuhl, A. Beroual, C. Brosseau: *Ab Initio simulation approach for calculating the effective dielectric constant of composite materials*. Journal of Electrostatics Elsevier J. 40 et 41, 489-494, (1997).
- [84] Y.W. Hwon, H. Bang: *The FEM method using Matlab*. CRC Press. (1997).
- [85] C.A. Brebia: *The boundary element method for engineers*, (Pentech Press, London 1980).
- [86] B. Sareni, L. Krahenbuhl, A. Beroual: *Complex effective permittivity of a lossy composite material*. J. Appl. Phys. Vol.80, N 8, 4560-4565, Oct. (1996).
- [87] B. Sareni, L. Krahenbuhl, A. Beroual, C. Brosseau: *Effective dielectric constant of periodic composite materials*. Appl. Phys. 80 (3) , 1688-1696, Aout (1996).
- [88] D.D. Nolte: *optical scattering and absorption by metal nanoclusters in GaAs*. J. Appl. Phys. Vol. 76, N6, 3740-3745, Sep. (1994).
- [89] T. Ung, L. M. Liz-Marzan, P. Mulvaney: *Optical proprieties of thin films of Au-Sio₂ particles*. J. Phys Chem. B. 2001, 105, 3441-3452, Dec. (2000).
- [90] St. Durant, O. Calvo-Perez, N. Vukadinovic, J.J. Greffet: *Light scattering by a random distribution of particles embedded in absorbing media, diagrammatic expansion of the extinction coefficient*. J. Opt. Soc. Am. A, Vol 24 N9, 2943-2952, Sep. (2007).
- [91] R. Liu, T.J. Cui, D. Huang, B. Zhao, D. Smith: *Description and explanation of electromagnetic behaviors in artificial metamaterials based on effective medium theory*. Phys. Rev. E 76, 026606, (2007).
- [92] B.N.J. Persson: *Polarizability of small spherical metal particles, influence of the matrix environment*. Surface Science 281, 153, (1993).

- [93] A. Mejdoubi, C. Brosseau: *FDTD simulation of heterostructures with inclusion of arbitrarily complex geometry*. J.Appl.Phys., 99, 063502 (2006).
- [94] W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leiter & all: *Optical properties of two interacting gold nanoparticles*. Optics Com. 220, 137-141 (2003).
- [95] L. Krähenbühl : Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Lyon, France (1983).
- [96] A. Ryer : *Light measurement handbook*. International light Inc. (1998).
- [97] S. Merabia, S. Shenogin, L. Joly, P. Keblinski, J.L. Barrat: *Heat transfer from nanoparticles, a corresponding state analysis*. Pnas, vol.106, N36, 15113–15118, Sep. (2009).
- [98] J.L. West, N.J. Hallas, L.R. Hirsch: *Optically active nano particles for use in therapeutic and diagnostic methods*. United State Patent, N 6530944, B2, Mars (2003).
- [99] J.L. West, N.J. Hallas, S. Oldenburg, R.D. Averritt: *Metal nanoshells for biosensing applications*. United State Patent, N 6699724, B1, Mars (2004).
- [100] D. Pissuwan, S.M. Valenzuela, M.B. Cortie: *Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles*. Trends in Biotechnology Vol.24 No.2, 62-67, Feb. (2006).
- [101] O. Ekici, R.K. Harrison, N.J. Durr & all: *Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses*. J. Phys. D: Appl. Phys. 41, 185501 (11pp), (2008).
- [102] X. Huang, I.H. El-Sayed, W. Qian, M.A. El-Sayed: *Cancer Cell Imaging and Photo thermal therapy in the near-Infrared region by using gold nanorods*. J. Am. Chem. SOC. 128, 2115-2120, (2006).
- [103] O. Salata: *Applications of nanoparticles in biology and medicine*. J. of Nanobio. 2, 1-6, (2004).
- [104] A.G. Cuenca, H. Jiang, S.N. Hochwald & all: *Emerging implications of nanotechnology on cancer diagnostics and therapeutics*. CANCER Vol. 107, N 3, 458-466, Aout (2006).
- [105] L.R. Hirsch, A.M. Gobin, A.R. Lowery & all: *Metal nanoshells*. Annals of Biomedical Engineering, Vol. 34, No. 1, pp. 15–22, Jan. (2006).
- [106] M. Ferrari: *cancer nanotechnologie, opportunities and challenges*. Nature, Cancer Vol. 5, 161-171, Mars (2005).
- [107] A.M. Gobin, M. H. Lee, N.J. Halas & all: *Near-Infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy*. Nano. Lett., Vol. 7, No. 7, 1929-1934, (2007).
- [108] L.R. Hirsch, R.J. Stafford, J.A. Bankson & all: *Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance*. PNAS vol. 100, N 23, 13549–13554, Nov. (2003).
- [109] G.R. Souza, D.R. Christianson, F.I. Staquicini & all: *Networks of gold nanoparticles and bacteriophage as biological sensors and cell-targeting agents*. PNAS, vol 103 ,N 5, 1215–1220, Jan. (2006).
- [110] W. Cai, T. Gao, H. Hong, J. Sun: *Applications of gold nanoparticles in cancer nanotechnology*. nanotechnology science and applications, N1, 17–32, (2008).
- [111] C.M. Pitsillides, E.K. Joe, X. Wei, R.R. Anderson & all: *Selective cell targeting with light-absorbing microparticles and nanoparticles*. Biophys. J. Vol.84, 4023–4032, Juin (2003).

ANNEXE I

ANNEXE I

1. Calcul des éléments matriciels

Suite à la formulation par FEM, on obtient l'équation discrète suivante :

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^4 \left[\iiint \varepsilon(x, y, z) \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial x} \frac{\partial \lambda_j}{\partial x} + \frac{\partial \lambda_i}{\partial y} \frac{\partial \lambda_j}{\partial y} + \frac{\partial \lambda_i}{\partial z} \frac{\partial \lambda_j}{\partial z} \right) dx dy dz \right] V_i = \\ = \iiint \varepsilon(x, y, z) \lambda_j \frac{\partial V}{\partial x} dy dz + \iiint \varepsilon(x, y, z) \lambda_j \frac{\partial V}{\partial y} dx dz + \iiint \varepsilon(x, y, z) \lambda_j \frac{\partial V}{\partial z} dx dy \end{aligned} \quad (\text{I.1})$$

En balayant l'indice $j = 1, 2, 3, 4$ on obtient un système d'équations algébrique de type :

$$[A_e]\{V_e\} = \{b_e\} \quad (\text{I.2})$$

$[A_e]$ est la *matrice élémentaire* (4x4) associée à l'élément de maillage. L'élément matriciel est exprimé par :

$$a_{ij} = \iiint \varepsilon(x, y, z) \left(\frac{\partial \lambda_i}{\partial x} \frac{\partial \lambda_j}{\partial x} + \frac{\partial \lambda_i}{\partial y} \frac{\partial \lambda_j}{\partial y} + \frac{\partial \lambda_i}{\partial z} \frac{\partial \lambda_j}{\partial z} \right) dx dy dz \quad (\text{I.3})$$

A partir des définitions de polynômes de Lagrange (Eqs. (4.22), (4.23)), nous calculons ces éléments matriciels et on trouve :

$$\begin{aligned} a_{11} = & \left[\left((y_4 z_3 - y_3 z_4) + (y_2 z_4 - y_4 z_2) + (y_3 z_2 - y_2 z_3) \right)^2 \right. \\ & + \left((x_4 z_3 - x_3 z_4) + (x_2 z_4 - x_4 z_2) + (x_3 z_2 - x_2 z_3) \right)^2 \\ & \left. + \left((y_4 x_3 - y_3 x_4) + (y_2 x_4 - y_4 x_2) + (y_3 x_2 - y_2 x_3) \right)^2 \right] / 36v \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a_{22} = & \left[\left((y_4 z_3 - y_3 z_4) + (y_1 z_4 - y_4 z_1) + (y_3 z_1 - y_1 z_3) \right)^2 \right. \\ & + \left((x_4 z_3 - x_3 z_4) + (x_1 z_4 - x_4 z_1) + (x_3 z_1 - x_1 z_3) \right)^2 \\ & \left. + \left((y_4 x_3 - y_3 x_4) + (y_1 x_4 - y_4 x_1) + (y_3 x_1 - y_1 x_3) \right)^2 \right] / 36v \end{aligned}$$

$$a_{33} = \left[\left((y_4z_1 - y_1z_4) + (y_2z_4 - y_4z_2) + (y_1z_2 - y_2z_1) \right)^2 \right. \\ \left. + \left((x_4z_1 - x_1z_4) + (x_2z_4 - x_4z_2) + (x_1z_2 - x_2z_1) \right)^2 \right. \\ \left. + \left((y_4x_1 - y_1x_4) + (y_2x_4 - y_4x_2) + (y_1x_2 - y_2x_1) \right)^2 \right] / 36v$$

$$a_{44} = \left[\left((y_1z_3 - y_3z_1) + (y_2z_1 - y_1z_2) + (y_3z_2 - y_2z_3) \right)^2 \right. \\ \left. + \left((x_1z_3 - x_3z_1) + (x_2z_1 - x_1z_2) + (x_3z_2 - x_2z_3) \right)^2 \right. \\ \left. + \left((y_1x_3 - y_3x_1) + (y_2x_1 - y_1x_2) + (y_3x_2 - y_2x_3) \right)^2 \right] / 36v$$

$$a_{12} = \left[\left((y_4z_3 - y_3z_4) + (y_2z_4 - y_4z_2) + (y_3z_2 - y_2z_3) \right) \times \left((y_4z_3 - y_3z_4) + (y_1z_4 - y_4z_1) + (y_3z_1 - y_1z_3) \right) \right. \\ \left. - \left((x_4z_3 - x_3z_4) + (x_2z_4 - x_4z_2) + (x_3z_2 - x_2z_3) \right) \right. \\ \left. \times \left((x_4z_3 - x_3z_4) + (x_1z_4 - x_4z_1) + (x_3z_1 - x_1z_3) \right) \right. \\ \left. - \left((y_4x_3 - y_3x_4) + (y_2x_4 - y_4x_2) + (y_3x_2 - y_2x_3) \right) \right. \\ \left. \times \left((y_4x_3 - y_3x_4) + (y_1x_4 - y_4x_1) + (y_3x_1 - y_1x_3) \right) \right] / 36v$$

$$a_{13} = \left[\left((y_4z_3 - y_3z_4) + (y_2z_4 - y_4z_2) + (y_3z_2 - y_2z_3) \right) \times \left((y_1z_4 - y_4z_1) + (y_4z_2 - y_2z_4) + (y_2z_1 - y_1z_2) \right) \right. \\ \left. - \left((x_4z_3 - x_3z_4) + (x_2z_4 - x_4z_2) + (x_3z_2 - x_2z_3) \right) \right. \\ \left. \times \left((x_4z_1 - x_1z_4) + (x_2z_4 - x_4z_2) + (x_1z_2 - x_2z_1) \right) \right. \\ \left. - \left((y_4x_3 - y_3x_4) + (y_2x_4 - y_4x_2) + (y_3x_2 - y_2x_3) \right) \right. \\ \left. \times \left((y_4x_1 - y_1x_4) + (y_2x_4 - y_4x_2) + (y_1x_2 - y_2x_1) \right) \right] / 36v$$

$$a_{14} = \left[\left((y_4z_3 - y_3z_4) + (y_2z_4 - y_4z_2) + (y_3z_2 - y_2z_3) \right) \times \left((y_3z_1 - y_1z_3) + (y_1z_2 - y_2z_1) + (y_2z_3 - y_3z_2) \right) \right. \\ \left. - \left((x_4z_3 - x_3z_4) + (x_2z_4 - x_4z_2) + (x_3z_2 - x_2z_3) \right) \right. \\ \left. \times \left((x_1z_3 - x_3z_1) + (x_2z_1 - x_1z_2) + (x_3z_2 - x_2z_3) \right) \right. \\ \left. - \left((y_4x_3 - y_3x_4) + (y_2x_4 - y_4x_2) + (y_3x_2 - y_2x_3) \right) \right. \\ \left. \times \left((y_1x_3 - y_3x_1) + (y_2x_1 - y_1x_2) + (y_3x_2 - y_2x_3) \right) \right] / 36v$$

$$a_{23} = \left[\left((y_4z_3 - y_3z_4) + (y_1z_4 - y_4z_1) + (y_3z_1 - y_1z_3) \right) \times \left((y_1z_4 - y_4z_1) + (y_4z_2 - y_2z_4) + (y_2z_1 - y_1z_2) \right) \right. \\ \left. + \left((x_4z_3 - x_3z_4) + (x_1z_4 - x_4z_1) + (x_3z_1 - x_1z_3) \right) \right. \\ \left. \times \left((x_4z_1 - x_1z_4) + (x_2z_4 - x_4z_2) + (x_1z_2 - x_2z_1) \right) \right. \\ \left. + \left((y_4x_3 - y_3x_4) + (y_1x_4 - y_4x_1) + (y_3x_1 - y_1x_3) \right) \right. \\ \left. \times \left((y_4x_1 - y_1x_4) + (y_2x_4 - y_4x_2) + (y_1x_2 - y_2x_1) \right) \right] / 36v$$

$$a_{24} = \left[\left((y_4z_3 - y_3z_4) + (y_1z_4 - y_4z_1) + (y_3z_1 - y_1z_3) \right) \times \left((y_3z_1 - y_1z_3) + (y_1z_2 - y_2z_1) + (y_2z_3 - y_3z_2) \right) \right. \\ \left. + \left((x_4z_3 - x_3z_4) + (x_1z_4 - x_4z_1) + (x_3z_1 - x_1z_3) \right) \right. \\ \left. \times \left((x_1z_3 - x_3z_1) + (x_2z_1 - x_1z_2) + (x_3z_2 - x_2z_3) \right) \right. \\ \left. + \left((y_4x_3 - y_3x_4) + (y_1x_4 - y_4x_1) + (y_3x_1 - y_1x_3) \right) \right. \\ \left. \times \left((y_1x_3 - y_3x_1) + (y_2x_1 - y_1x_2) + (y_3x_2 - y_2x_3) \right) \right] / 36v$$

$$a_{34} = [((y_4z_1 - y_1z_4) + (y_2z_4 - y_4z_2) + (y_1z_2 - y_2z_1)) \times ((y_3z_1 - y_1z_3) + (y_1z_2 - y_2z_1) + (y_2z_3 - y_3z_2)) \\ + ((x_4z_1 - x_1z_4) + (x_2z_4 - x_4z_2) + (x_1z_2 - x_2z_1)) \\ \times ((x_1z_3 - x_3z_1) + (x_2z_1 - x_1z_2) + (x_3z_2 - x_2z_3)) \\ + ((y_4x_1 - y_1x_4) + (y_2x_4 - y_4x_2) + (y_1x_2 - y_2x_1)) \\ \times ((y_1x_3 - y_3x_1) + (y_2x_1 - y_1x_2) + (y_3x_2 - y_2x_3))] / 36v$$

$$a_{12} = a_{21} \quad a_{13} = a_{31}, \quad a_{23} = a_{32}, \quad a_{14} = a_{41}, \quad a_{24} = a_{42}, \quad a_{43} = a_{34}$$

$(x_i, y_i, z_i) \quad i = 1, 2, 3, 4$ sont les coordonnées des nœuds de l'élément.

2. Calcul des composantes du champ par FEM

Ayant obtenu le potentiel électrique local $V(x, y, z)$ en chaque nœud du maillage, on procède au calcul des grandeurs $(\partial V / \partial x), (\partial V / \partial y), (\partial V / \partial z)$ nécessaires au calcul des énergies emmagasinées et des pertes diélectriques.

Selon les relations (4.46), nous obtenons le système d'équations:

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) &= \sum_{i=1}^4 \lambda_i \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_i = \lambda_1 \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_1 + \lambda_2 \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_2 + \lambda_3 \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_3 + \lambda_4 \left(\frac{\partial V}{\partial x} \right)_4 & (I.4) \\ \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right) &= \sum_{i=1}^4 \lambda_i \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_i = \lambda_1 \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_1 + \lambda_2 \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_2 + \lambda_3 \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_3 + \lambda_4 \left(\frac{\partial V}{\partial y} \right)_4 & (I.5) \\ \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right) &= \sum_{i=1}^4 \lambda_i \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_i = \lambda_1 \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_1 + \lambda_2 \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_2 + \lambda_3 \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_3 + \lambda_4 \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_4 & (I.6) \end{aligned} \right.$$

$$\sum_{i=1}^4 \lambda_i = 1$$

De plus, en développant, la relation (4.45):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} (\lambda_1(x, y)V_1 + \lambda_2(x, y)V_2 + \lambda_3(x, y)V_3 + \lambda_4(x, y)V_4) \quad (I.7)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} (\lambda_1(x, y)V_1 + \lambda_2(x, y)V_2 + \lambda_3(x, y)V_3 + \lambda_4(x, y)V_4) \quad (I.8)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} (\lambda_1(x, y)V_1 + \lambda_2(x, y)V_2 + \lambda_3(x, y)V_3 + \lambda_4(x, y)V_4) \quad (I.9)$$

En injectant les relations (4.22) et (4.23), et en comparant entre les équations (I.4), (I.7), on trouve par identification que:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_1 = & -[(y_4z_3 - y_3z_4) + (y_2z_4 - y_4z_2) + (y_3z_2 - y_2z_3)]V_1 \\ & + ((y_4z_3 - y_3z_4) + (y_1z_4 - y_4z_1) + (y_3z_1 - y_1z_3))V_2 \\ & - ((y_4z_1 - y_1z_4) + (y_2z_4 - y_4z_2) + (y_1z_2 - y_2z_1))V_3 \\ & - ((y_1z_3 - y_3z_1) + (y_2z_1 - y_1z_2) + (y_3z_2 - y_2z_3))V_4]/6v \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_3 = \left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)_4$$

Similairement pour les autres variable y,z, on trouve :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_1 = & -[(x_3z_4 - x_4z_3) + (x_4z_2 - x_2z_4) + (x_2z_3 - x_3z_2)]V_1 \\ & + ((x_4z_3 - x_3z_4) + (x_1z_4 - x_4z_1) + (x_3z_1 - x_1z_3))V_2 \\ & + ((x_4z_1 - x_1z_4) + (x_2z_4 - x_4z_2) + (x_1z_2 - x_2z_1))V_3 \\ & + ((x_1z_3 - x_3z_1) + (x_2z_1 - x_1z_2) + (x_3z_2 - x_2z_3))V_4]/6v \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_3 = \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)_4$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 = & -[(y_3x_4 - y_4x_3) + (y_4x_2 - y_2x_4) + (y_2x_3 - y_3x_2)]V_1 \\ & + ((x_4z_3 - x_3z_4) + (x_1z_4 - x_4z_1) + (x_3z_1 - x_1z_3))V_2 \\ & + ((y_4x_1 - y_1x_4) + (y_2x_4 - y_4x_2) + (y_1x_2 - y_2x_1))V_3 \\ & + ((y_1x_3 - y_3x_1) + (y_2x_1 - y_1x_2) + (y_3x_2 - y_2x_3))V_4]/6v \end{aligned}$$

et :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_3 = \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_4$$

Les valeurs (V_1, V_2, V_3, V_4) étant déjà calculées sur l'élément (k) , les grandeurs $(\partial V/\partial x), (\partial V/\partial y), (\partial V/\partial z)$ sont ainsi parfaitement déterminées. Similairement ce calcul peut être reproduit en 2D.