

## LABORATOIRE DE SPECTROMÉTRIE IONIQUE ET MOLÉCULAIRE LASIM

**Professor Michel BROYER**  
LASIM - U.M.R. C.N.R.S. n°5579  
Bâtiment Alfred KASTLER  
UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD, LYON I  
43, Boulevard du 11 novembre 1918  
69622 VILLEURBANNE CEDEX - France

Villeurbanne le 27-05-2011

### Rapport concernant l'Habilitation à Diriger les Recherches de G. Bachelier

L'habilitation à diriger les recherches de G. Bachelier décrit essentiellement les résultats qu'il a obtenus au LASIM de 2005 à 2011. Son travail concerne des simulations et des expériences sur la spectroscopie linéaire et surtout non linéaire des nanoparticules uniques ou des ensembles. Le but de ses recherches est la « plasmonique non linéaire », et il a développé pour cela des simulations numériques qui ont été d'abord testées en spectroscopie linéaire sur des objets complexes avant d'être appliquées à la génération de second harmonique dans les métaux nobles. Après une introduction sur chacun de ces deux thèmes, le manuscrit présente et commente chacun des articles publiés. Cette présentation est très agréable. On aurait cependant aimé que cette partie « commentaires » contienne quelques références complémentaires à celles données dans les publications surtout quand il s'agit de publications qui ont déjà quelques années.

Le premier travail de G. Bachelier a consisté à développer les simulations par éléments finis à l'aide du logiciel COMSOL. Il a d'abord appliqué ces simulations au domaine de la « plasmonique linéaire ». G. Bachelier a ainsi abordé 3 sujets : Dans le premier cas, en collaboration avec l'équipe de F. Vallée et N. Del Fatti, il a étudié la section efficace d'extinction des nano-bâtonnets d'or en fonction des rapports d'aspect et de la forme des extrémités. Il a ainsi pu interpréter les expériences réalisées dans cette équipe sur des nano-bâtonnets uniques et déterminer la forme de ces nano-bâtonnets à partir du spectre d'extinction optique avec une marge d'erreur raisonnable. Le deuxième cas correspond au couplage entre deux nanoparticules d'or sphériques en première approximation et dont on varie la distance jusqu'à s'approcher de la limite de conduction. Les expériences sur les dimères d'or ont été réalisées dans l'équipe « Agrégats et Nanostructures » du LASIM, dirigée par M. Pellarin. Dans ce cas, les spectres optiques d'extinction étaient corrélés précisément à des images de microscopie électronique par transmission. Les résultats de simulation numériques ont également été comparés à ceux obtenus par des calculs analytiques réalisés par J. Lermé dans le cadre de la théorie de Mie généralisée applicable aux cas de deux sphères. L'ensemble des expériences et des simulations réalisées met en évidence l'importance de la forme des nanoparticules dans le cas limite juste avant le contact (effets capacitifs pour des distances de l'ordre ou inférieures à 1 nm).

Enfin le troisième sujet abordé par G. Bachelier concerne les profils de Fano des résonances de plasmon de surface dans le cas des dimères or-argent. Les profils dissymétriques d'absorption observés par Fano pour la première fois en physique atomique en 1960 correspondent au couplage entre un état discret et un continuum excités tous deux par un photon. G. Bachelier a montré par des simulations qu'un tel profil de Fano apparaît dans les dimères or-argent lorsqu'on s'intéresse à l'absorption de la particule d'or, l'état discret est la résonance de plasmon de l'argent et le

continuum les transitions interbande de l'or. G. Bachelier a eu le grand mérite d'être le premier avec l'équipe de P. Nordlander (dans une autre configuration) à prédire ce phénomène dans les résonances de plasmon des nanoparticules. Malheureusement dans le cas du dimère or-argent, l'expérience est difficile et n'a pas encore été réalisée à ce jour car il faut sonder uniquement l'absorption de l'or comme cela est expliqué dans le manuscrit.

La deuxième partie du travail de G. Bachelier concerne la génération de second harmonique (SHG) dans les nanoparticules de métaux nobles, principalement dans les nanoparticules d'or et d'argent. G. Bachelier s'est particulièrement intéressé à déterminer l'origine de la SHG car c'est un processus qui est interdit dans l'approximation dipolaire pour un milieu centrosymétrique. C'est donc un travail difficile et de longue haleine qui a nécessité des comparaisons subtiles entre simulations et expériences.

Les simulations par éléments finis ont d'abord permis de rendre compte des effets de taille sur l'intensité et la polarisation de la Diffusion Hyper Rayleigh (HRS) : importance de la déformation des particules de petites tailles et influence des effets quadripolaires (effets de retard) au-delà. Les simulations ont aussi montré que la dépendance en taille de l'intensité HRS (dépendance en  $S^2$  ou en  $V^2$  ne dit rien sur l'origine surfacique ou volumique de la SHG. Une autre conclusion est aussi apparue clairement, à savoir que pour s'affranchir des effets de déformation, il faut faire les expériences sur les particules de grande taille.

Dans un deuxième temps, les effets d'interférence entre les modes dipolaires et octupolaires ont pu être observés pour la première fois en utilisant une détection en polarisation H pour des nanoparticules d'or, ce qui a également permis de mettre en évidence pour la première fois les modes octupolaires. Dans cette étude, l'interaction entre les expériences et les simulations ont été très fortes et cruciales. Ces effets d'interférence entre multipôles ont pu être utilisés ensuite pour déterminer l'origine de la SHG dans les nanoparticules à savoir soit les courants locaux de surface, soit les courants volumiques non locaux. En fait la modulation par les effets d'interférence n'est pas aussi importante pour la réponse non locale de volume. Il faut pour observer ces effets, faire les mesures sur des nanoparticules de taille assez élevée (150 nm de diamètre). Les simulations, en détection Horizontale comparées aux résultats expérimentaux, permettent de déterminer les contributions respectives de surface et de volume, d'évaluer les paramètres de Rudnick et Stern et de les comparer aux modèles existants qui se révèlent insuffisants.

Enfin, G. Bachelier a participé à une expérience de SHG sur des nanoparticules uniques entourées d'un milieu homogène (gélatine), ce qui constitue un exploit expérimental. Les difficultés rencontrées pour mener à bien ce projet sont parfaitement expliquées dans le manuscrit et on applaudit sans réserve ce résultat, même si le signal sur bruit doit encore être amélioré pour réaliser des études systématiques et donner ainsi un contenu au concept de système modèle.

En conclusion, G. Bachelier a obtenu des résultats remarquables sur la simulation et l'observation expérimentale de la génération de second harmonique (SHG) dans les nanoparticules de métaux nobles. Il a également réalisé par lui-même des montages expérimentaux qui sont décrits brièvement à la fin de son manuscrit. Il a fait preuve de beaucoup d'autonomie dans ce travail et il est parfaitement armé pour mener à bien le projet de recherche qu'il propose à la fin de son manuscrit. Je soutiens donc sans réserve la soutenance de son habilitation à diriger les recherches.



Michel Broyer