

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université El-Hadj Lakhdar - BATNA 1

Faculté des Sciences de la Matière

Département de Physique



THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du

Diplôme de Doctorat

par :

BENAZIEZ SAFIA

Thème :

Application des plasmons de surface à la détection de substances

Spécialité : Microstructure et mécanique des matériaux

Soutenue le / /

Devant le jury :

Président : Chahdi Mohamed

Professeur Université de Batna1

Rapporteur : Dibi Zohir

Professeur Université de Batna2

Examineurs : Ounissi Abdelhamid

Professeur Université de Batna2

Djeffal Fayçal

Professeur Université de Batna2

Remerciement

La préparation d'une mémoire est à la fois une démarche personnelle et un travail d'équipe. Au terme de cette étude, je tiens à exprimer ma reconnaissance et adresser mes très sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué d'une manière ou d'une autre, au bon déroulement et à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier tout d'abord mon directeur de thèse, DIBI Zohir, professeur au département d'électronique, vice recteur chargé de la pédagogie, université de Batna2, pour avoir bien voulu diriger ce travail et pour m'avoir constamment orientée et conseillée tout au long de ce dernier. Qu'il trouve ici mes très sincères remerciements et mon profond respect.

Je tiens également à présenter ma profonde gratitude à Monsieur CHAHDI Mohamed, professeur à l'université de Batna1 qui me fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et de présider le jury.

J'adresse à Monsieur OUNISSI Abdelhamid, professeur à l'université de Batna2, l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir voulu examiner mon travail et de faire partie du jury.

J'adresse à Monsieur DJEFFAL Fayçal, professeur à l'université de Batna2, l'expression de ma profonde reconnaissance pour avoir voulu examiner mon travail et faire partie du jury, ainsi que pour sa contribution à ma formation, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail ainsi que pour leurs remarques et commentaires qui ont contribué à l'amélioration de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à toutes les personnes qui, de près ou de loin m'ont aidée à l'accomplissement de ce travail.

TABLE DES MATIERES

<i>INTRODUCTION GÉNÉRALE</i>	5
---	---

CHAPITRE I : ETAT DE L'ART

I.1 INTRODUCTION	9
I.2 LES PLASMONS DE SURFACE	9
I.3 LES PLASMONS DE SURFACE DÉLOCALISÉ	10
I.3.1 Définition.....	10
I.3.2 Conditions d'existence des plasmons de surface.....	10
I.3.3 Propriétés fondamentales.....	14
I.4 LES PLASMONS DE SURFACE LOCALISÉ	19
I.4.1 Définition.....	19
I.4.2 Diffusion de la lumière par des petites particules.....	20
I.4.3 Réponse optique d'une nanoparticule métallique.....	22
I.5 CONCLUSION	28
BIBLIOGRAPHIE	28

CHAPITRE II : CONCEPTION ET OPTIMISATION D'UN RPSBIOCAPTEUR «CONFIGURATION A BASE DU GRAPHÈNE»

II.1 INTRODUCTION	32
II.2 HISTOIRE ET DÉCOUVERTE DU GRAPHÈNE	34
II.3 PROPRIÉTÉS OPTIQUES DU GRAPHÈNE	36
II.3.1 La conductivité optique.....	36
II.4 ETUDE THÉORIQUE DE LA CONFIGURATION KRETSCHMANN A BASE DU GRAPHÈNE	38
II.4.1 Calcul de la Réflectivité.....	39
II.4.2 Paramètre de conception.....	41

II.5 OPTIMISATION DE LA RÉFLECTIVITÉ DU CAPTEUR RPS-GRAPHÈNE	45
II.5.1 Effet de l'épaisseur du film métallique sur le spectre RPS.....	47
II.5.2 Influence des matériaux de prisme sur la réponse spectrale d'un capteur RPS	52
II.5.3 Influence de la longueur d'onde	57
II.6 CAPTEURS RPS À BASE DE GRAPHÈNE	59
II.7 OPTIMISATION PAR ALGORITHME GÉNÉTIQUE (AGs) DE LA RÉFLECTIVITÉ DU CAPTEUR RPS-GRAPHÈNE	59
II.8 CONCLUSION	61
BIBLIOGRAPHIE	62

<p><i>CHAPITRE III : CANAUX MICROFLUIDIQUES A INTEGRER AVEC DES CAPTEURS-RPS POUR DES APPLICATIONS ANALYTIQUES</i></p>

III.1 INTRODUCTION	69
III.2 CAPTEURS RPS	71
III.3 BIOCAPTEURS D'AFFINITE RPS	71
III.4 ÉLÉMENTS D'IDENTIFICATION	71
III.5 FORMATS DE DETECTION	72
III.6 APPLICATIONS DES CAPTEURS RPS POUR LA DETECTION DES ESPECES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES	74
III.6.1 Mesure de réactions biochimiques de type « Key-lock »	74
III.6.2 Modélisation mathématique des phénomènes de transport.....	75
III.6.3 Détection des molécules par des capteurs RPS spectrale et angulaire	83
III.7. MODELISATION DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA REPONSE DU PLASMON	90
III.7. 1 Paramètres de conception et résultats pour capteur RPS ordinaire	91
III.7. 2 Paramètres de conception et résultats pour le capteur RPS à base de dioxyde de titane	99
III.8 CONCLUSION	102
BIBLIOGRAPHIE	103

CHAPITRE IV : BIOCAPTEUR DE RESONANCE PLASMON DE SURFACE LOCALISE

IV.1 INTRODUCTION	108
IV.2 HISTORIQUE	109
IV.3 APPLICATIONS DE NANOPARTICULES METALLIQUES	110
IV.4 PROPRIETES OPTIQUES DU RPSL DANS LES NPs METALLIQUES	111
IV.4.1 Constante diélectrique d'un système confiné.....	112
IV.4.2 RPSL dans les sphères solides	113
IV.4.3 RPSL dans la sphère avec la coquille (core/shell System)	124
IV.4.4 LRPS en NPs non sphérique (cas d'ellipsoïde).....	129
IV.5 EFFET DE TEMPERATURE	130
IV.6 OPTIMISATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES PAR LES ALGORITHMES GENETIQUES	132
IV.7 CONCLUSION	135
BIBLIOGRAPHIE	136
 CONCLUSION GENERALE	 139
 ANNEXE A	 143
ANNEXE B	151
ANNEXE C	160

INTRODUCTION GENERALE

La photonique des plasmons de surface est un domaine de recherche en évolution. Grâce au développement des techniques de nanofabrication au cours des deux dernières décennies, il devient l'un des domaines de recherche les plus attirants de l'optique au 21^{ème} siècle [1, 2, 3]. Les polaritons plasmons de surface (PPS) ou plasmonique sont l'oscillation collective des électrons libres à la surface des métaux. Les plasmons de surface sont localisés à l'interface métal/diélectrique avec un champ local fortement amélioré, ce qui améliorera l'interaction lumière/matière et nous fournira une nouvelle façon de manipulation de l'information optique à l'échelle nanométrique. Les plasmoniques sont largement étudiés dans beaucoup de domaines en raison de leur avantage unique [1], tels que la diffusion Raman exaltée de surface (effet *SERS*) [4, 5], détection médicale [6,7], cellule solaire [8], etc.

Les plasmons de surface ont été originalement découverts par *R.W.Wood* en 1902, lors de son observation des anomalies dans le spectre de réflectivité spéculaire des réseaux de diffraction, *U.Funo* (1940) a interprété ces anomalies par l'existence des ondes de surface supportées par le réseau. En 1965, *A.Hessel et A.A.Oliner* a proposé une théorie plus générale, ils interprètent ces anomalies par des effets de résonance provenant du couplage entre l'onde incidente et les modes propres du réseau. S'appuyant sur cette idée, trois ans plus tard *A. Otto* (1968) met en évidence expérimentalement que les ondes de surface peuvent être excitées en utilisant la réflexion totale frustrée [9, 10]. Dans la même année, *E. Kretschmann et H. Raether* obtiennent les mêmes résultats à partir d'une configuration différente, la méthode de réflexion totale atténuée [11]. Aujourd'hui, l'intérêt pour les plasmons de surface n'est plus à démontrer. En particulier signalons le succès de la résonance des plasmons de surface (SPR) qui permet de mesurer les variations d'indice de réfraction et des épaisseurs de couches organiques avec une grande précision, d'où la conception des capteurs biologiques capables de détecter les interactions entre enzymes et substrat, antigènes/anticorps, ou encore des interactions ADN/protéines[9].

Plus récemment, une autre forme très ancienne de matière, "l'or colloïdal", réinventée et renommée "Au- nanoparticules", a attiré beaucoup d'intérêt dans le contexte de l'excitation des plasmons de surface (localisée), bien que leur utilisation dans les vitraux depuis des siècles (cf., par exemple, la fenêtre de verre coloré de la cathédrale Notre-Dame à Paris, ou Freiburg Munster, Allemagne). Depuis la découverte de leurs énormes facteurs d'amélioration en spectroscopie Raman ou en spectroscopie optique non-linéaire, ces objets nanoscopiques sont devenus très importants dans les communautés émergentes de nanoscience et nanotechnologie.

Les améliorations obtenues de champ optique sont le résultat de l'excitation résonante de plasmons de surface localisés dans les particules, coquilles, tiges, triangles, cubes, et une douzaine d'autres formes des résonateurs nanoscopiques correspondants réalisés de différents métaux (nobles). La fonctionnalisation intelligente optimisée de surface pour la détection chimique ou biologique spécifique a permis le développement d'outils

spectroscopiques pour la détection ultra-sensible de biomolécules à partir d'une solution d'analyte avec une limite très haute de détection [12]. Toutes ces caractéristiques des plasmons de surface localisés (RPSL) et délocalisés (RPS) les rend des candidats attrayants pour l'incorporation dans des dispositifs de traitement et de transmission de l'information et de détection biochimique, qui sont plus petits et plus rapides que les dispositifs photoniques existants [13]. Cette thèse explore donc l'utilisation de la résonance des plasmons de surface RPS et RPSL à la détection des molécules et la création des capteurs sensibles aux variations d'indice de réfraction [14].

Organisation de cette thèse

Nous avons organisé la présentation de cette thèse en quatre chapitres:

Dans le premier chapitre, nous allons définir les plasmons de surface et énoncer les principales lois qui gouvernent leur comportement. L'accent sera mis sur le couplage de ces modes avec un champ électromagnétique externe et sur leur forte sensibilité aux caractéristiques locales de la surface. Nous décrirons le comportement des plasmons dans des films métalliques continus et dans des nanoparticules métalliques et donc la différence entre plasmons délocalisés et localisés.

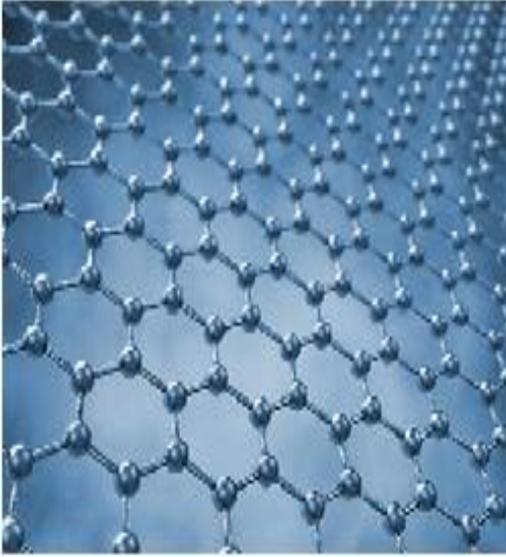
Dans le deuxième chapitre, l'optimisation du capteur de résonance plasmonique de surface (RPS) à base d'un substrat graphène-argent va être étudiée. À l'aide des méthodes d'interrogation angulaire, nous allons simuler le spectre de réflexion en fonction de l'épaisseur du métal, de l'indice de réfraction du prisme et de la longueur d'onde de fonctionnement en exploitant les propriétés optiques uniques des couches de graphène (surtout en termes de sa bonne absorption des molécules et de sa résistance à l'oxydation). L'ajout d'un certain nombre de couches de graphène permet de diminuer l'oxydation de l'argent et donc améliore la sensibilité S_{RI} du capteur, mais diminue en même temps la précision de détection. Pour optimiser les performances du capteur, l'étude sera concentrée sur le graphène monocouche. De plus, des algorithmes génétiques vont être utilisés pour optimiser la réflexion du biocapteur RPS en ajustant les coefficients du système, qui sont l'angle d'incidence et l'épaisseur de la couche métallique. L'environnement *Matlab* va être utilisé sur la plate-forme Windows.

Dans le troisième chapitre, nous allons étudier théoriquement les transports et les processus cinétique sous-jacents au fonctionnement d'un biocapteur (en particulier le capteur de plasmon de surface nommé "Biacore") utilisé pour étudier la cinétique de liaison surfacique de biomolécules en solution à des récepteurs immobilisés. Simultanément avec l'équation de transport de masse, une équation cinétique sera utilisée dans le cas d'un simple modèle de réaction "un-à-un": le processus d'association, où une molécule d'analyte et une molécule réceptrice se lient l'une à l'autre et crée le complexe immobilisé, et le processus de dissociation, par lequel ce complexe se dissocie. La réponse du capteur correspond au nombre total de complexes analyte-récepteur formés. Nous allons développer un code informatique dans le langage de programmation FORTRAN 95/90 pour résoudre numériquement ce modèle en utilisant la méthode de volume finie. Nous allons simuler également dans ce

chapitre l'effet de la fluctuation de température sur le biocapteur RPS. Notre biocapteur de température utilise la géométrie RPS de deux et trois interfaces où l'indice de réfraction de la couche adjacente à l'environnement est très sensible aux changements de la température ambiante.

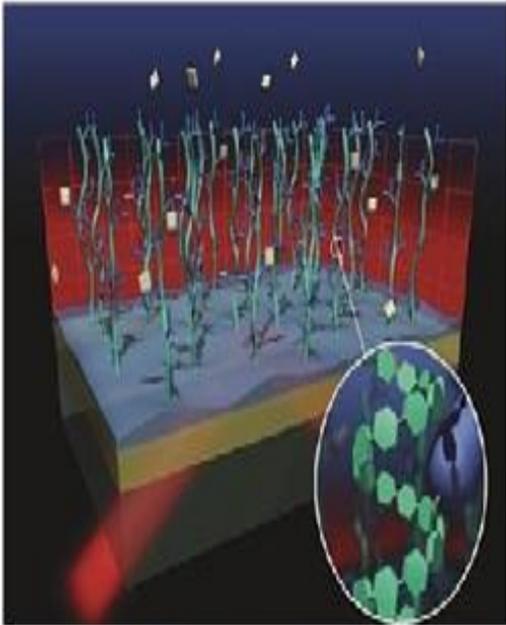
Dans le quatrième chapitre, nous allons étudier la performance optique d'un biocapteur basé sur le phénomène de résonance de plasmons de surface localisée (RPSL) dans des nanoparticules d'Ag. Nous insisterons particulièrement sur les propriétés remarquables de la résonance plasmon de surface (RPS) et de sa dépendance avec la taille, la forme, la température, le couplage entre nanoparticules et l'environnement diélectrique où nous appliquerons la théorie de Mie pour un système cœur/coquille pour modéliser des biocapteurs RPSL basés sur des nanoparticules sphérique d'Ag recouverte par une monocouche saturée de biomolécules globulaires. A la fin de cette section, nous allons étudier la dépendance de la section efficace totale d'extinction par les dimensions des nanoparticules, rend l'approche basée sur l'algorithme génétique (AG) plus appropriée pour l'optimisation de la maximisation σ_{ext} pour trois classes de nanoparticules d'Ag couramment utilisées: nanosphères, nanosphères avec coquilles et ellipsoïde.

Enfin, nous allons résumer tous les résultats présentés dans les quatre chapitres et nous allons présenter aussi certaines perspectives de développement futur.



Chapitre I

Etat de l'art



I.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons une description des plasmons de surface comme des modes électromagnétiques de surface pouvant se coupler à la lumière suivant certaines conditions. Nous appelons ces modes provenant du couplage des plasmons de surface avec la lumière des polaritons de plasmons de surface. Nous pouvons diviser ces ondes de surface en deux groupes. Nous allons décrire dans un premier paragraphe les propriétés physiques caractéristiques des plasmons de surface délocalisés et dans un deuxième temps celles de plasmons de surface localisés.

I.2 LES PLASMONS DE SURFACE

Les métaux nobles peuvent être décrits assez convenablement par le modèle des électrons libres quant à leur structure électronique. Cette approche consiste à traiter les électrons de valence du métal comme un gaz d'électrons libres, ignorant le réseau métallique en première approximation. Un gaz dense de particules chargées est appelé un plasma et on parle d'un plasma d'électrons libres à l'intérieur d'un métal. Des oscillations de ce plasma peuvent se propager dans le volume du métal.

Le quantum d'excitation de ces oscillations longitudinales de la densité de charge est appelé un plasmon de volume. Il a une énergie $\hbar\omega_p = \hbar\sqrt{4\pi n e^2 / m_0}$ où e et m_0 sont respectivement la charge et la masse de l'électron libre, et n est la densité d'électrons qui est une valeur caractéristique du métal. Cette valeur de l'énergie plasmon est donc différente suivant le métal considéré, par exemple, pour l'argent $\hbar\omega_p = 8980\text{meV}$, pour l'or $\hbar\omega_p = 9030\text{meV}$.

Les oscillations collectives de charges de surface sont appelées plasmon de surface ou encore plasmon-polariton lorsqu'on veut insister sur leur couplage avec le champ électromagnétique externe.

Deux types de plasmons de surface peuvent être distingués :

- *Les plasmons de surface délocalisés* qui sont des plasmons de surface se propageant sur des surfaces métalliques planes.

- *Les plasmons de surface localisés* qui sont des excitations localisées du plasma d'électrons à l'intérieur de petites structures d'une taille de quelques dizaines de nanomètres, par exemple des nanoparticules métalliques ou des rugosités de surface de certaines structures. Dans le champ d'investigation de l'optique, l'un des aspects particulièrement attractif des plasmons de surface est la façon dont ils peuvent concentrer et guider la lumière dans des structures de tailles plus petites que les longueurs d'onde. Cela permet d'une part de faire fortement interagir les plasmons de surface avec leur environnement comme dans le cas de matériaux à l'interface avec le métal. D'autre part, cela rend possible la réalisation de structures guidantes ou de composants complexes sub-longueur d'onde à base de plasmons de surface.

I.3 LES PLASMONS DE SURFACE DELOCALISE

I.3.1 Définition

Une extension importante de la physique des plasmons est le concept de plasmon de surface [15]. La théorie de Maxwell montre que des ondes électromagnétiques peuvent se propager à l'interface entre un métal et un diélectrique. Ces ondes sont associées à des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal, on les appelle les plasmons de surface. Ce sont à la fois une excitation collective des électrons et une onde électromagnétique existant à la surface du métal. Le maximum d'intensité du champ associé à cette onde se trouve à l'interface métal-diélectrique. Le champ électromagnétique décroît exponentiellement dans les deux milieux suivant les directions perpendiculaires à l'interface, ce qui est une caractéristique des ondes de surface.

La figure I.1 est une représentation schématique des oscillations de charges et présente la dépendance exponentielle du champ électrique associé. Ces modes de surface ont été étudiés historiquement tout d'abord par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons puis par interaction avec la lumière.

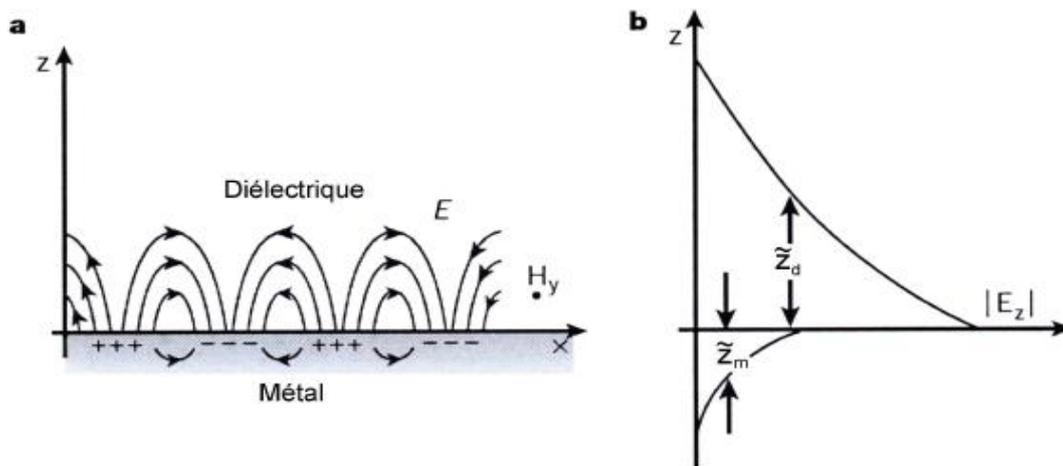


Figure I.1. La propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface du métal. (b) la composante normale du champ électrique du plasmon de surface selon la direction z perpendiculaire à l'interface [15].

I.3.2 Conditions d'existence des plasmons de surface

Pour déterminer les composantes du champ électromagnétique associé au plasmon de surface, nous modélisons le métal comme un milieu diélectrique de constante diélectrique ϵ_m .

Dans le modèle de Drude, la constante diélectrique du métal est donnée par $\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ où

ω_p est la pulsation des plasmons de volume (c'est une valeur caractéristique du métal). Cette

constante est négative pour une pulsation ω inférieur à ω_p . Cependant, ce modèle ne rend pas compte de toute la complexité du métal, nous avons utilisé pour nos calculs une constante diélectrique complexe de la forme $\epsilon_m = \epsilon'_m + i\epsilon''_m$ où ϵ'_m est négatif.

Considérons donc les plasmons de surface comme une onde électromagnétique se propageant à l'interface plane entre un milieu diélectrique et un métal. La pulsation ω de cette onde est liée au vecteur d'onde k par une relation de dispersion caractéristique. Nous allons chercher dans cette partie à trouver les conditions d'existence des plasmons de surface à partir des équations de Maxwell, et des conditions à la limite entre les deux milieux.

Nous considérons deux milieux semi-infinis, l'un constitué d'un milieu diélectrique et l'autre d'un métal. Dans un premier temps nous considérerons un métal parfait non absorbant, $\epsilon''_m = 0$. La figure. I.2 présente le schéma du système, le plan xoy est défini comme celui de l'interface et la direction z est perpendiculaire à celle-ci. Le plasmon se propage selon la direction x , cela signifie que le système est invariant selon y .

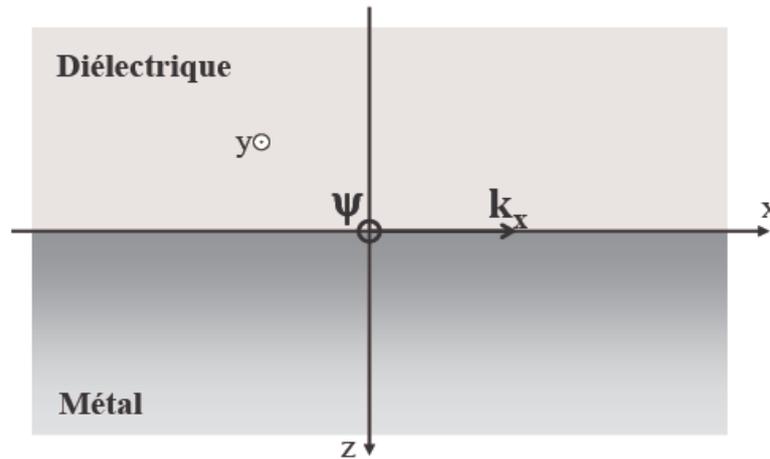


Figure I.2. Géométrie de l'interface métal diélectrique que nous considérons. La composante transverse ψ du champ est représentée, elle correspond à l'équation I.1 [15]

Dans ces conditions, si l'on considère une onde polarisée linéairement TE ou TM, nous définissons ψ_j comme étant la composante transversale du champ :

$$\psi_j = \begin{cases} E_{jy} & \text{cas TE} \\ H_{jy} & \text{cas TM} \end{cases} \quad (\text{I.1})$$

Où $j = d; m$ pour signifier le milieu diélectrique ou le métal. Nous considérerons dans tout le calcul la dépendance des ψ_j avec le temps t en $e^{i\omega t}$, les relations de Maxwell aboutissent alors à l'équation de propagation :

$$\Delta \psi_j + \varepsilon_j \frac{\omega^2}{c^2} \psi_j = 0 \quad (\text{I.2})$$

Où ε_j est la constante diélectrique du milieu j . Nous savons que le champ ψ_j est évanescent dans la direction z dans les deux milieux, nous cherchons donc une solution qui traduise cette évanescence, sous la forme :

$$\begin{aligned} \text{-dans le métal : } z < 0 \quad \psi_m &= A_m e^{\alpha_m z} e^{i(k_x x - \omega t)} \\ \text{-dans le diélectrique : } z > 0 \quad \psi_d &= A_d e^{-\alpha_d z} e^{i(k_x x - \omega t)} \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

Où les α_j sont des constantes positives, pour prendre en compte l'évanescence, et k_x n'est pas un imaginaire pur pour traduire la propagation selon la direction x . Intéressons nous maintenant aux conditions à la limite entre les deux milieux.

Dans le cas de l'onde polarisée TE, ces conditions se traduisent par les relations :

$$\left. \frac{\partial E_d}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{\partial E_m}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (\text{I.4})$$

$$E_d|_{z=0} = E_m|_{z=0}$$

En remplaçant E_j dans ces relations par les valeurs des relations (1.3) nous obtenons les relations suivantes :

$$\begin{aligned} -\alpha_d A_d &= \alpha_m A_m \\ A_d &= A_m \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

On obtient ainsi $\alpha_m = -\alpha_d$ ce qui est impossible puisque les α_j sont positifs. Ceci démontre que les plasmons de surface ne peuvent exister en mode TE.

Dans le cas d'une onde polarisée en mode TM, les conditions à l'interface s'expriment comme :

$$\left. \frac{1}{\varepsilon_d} \frac{\partial H_d}{\partial z} \right|_{z=0} = \left. \frac{1}{\varepsilon_m} \frac{\partial H_m}{\partial z} \right|_{z=0} \quad (\text{I.6})$$

$$H_d|_{z=0} = H_m|_{z=0}$$

De même, nous obtenons les relations entre les α_j et A_j :

$$-\frac{\alpha_d A_d}{\varepsilon_d} = \frac{\alpha_m A_m}{\varepsilon_m} \quad (\text{I.7})$$

$$A_d = A_m$$

Il vient donc :

$$\frac{\alpha_d}{\varepsilon_d} = -\frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} \quad (\text{I.8})$$

Et puisque α_m et α_d sont positifs, cette relation impose que $\varepsilon_d \varepsilon_m < 0$. Ces ondes électromagnétiques de surface, les plasmons, ne peuvent donc exister qu'à l'interface entre deux milieux de constants diélectriques opposés. Cette condition est vérifiée entre un diélectrique ($\varepsilon_d > 0$) et un métal ($\varepsilon_m < 0$). Ils existent uniquement en polarisation TM et dans la suite des calculs nous ne prendrons plus en compte que le cas $\psi_j = H_j$.

En remplaçant les H_j obtenus (relation (I.3)) dans l'équation de propagation (I.2), nous obtenons:

$$-\alpha_j^2 + k_x^2 = \varepsilon_j \frac{w^2}{c^2} \quad (\text{I.9})$$

En utilisant dans cette équation le résultat de la relation de continuité (I.8), il vient alors:

$$k_x = \frac{w}{c} \left(\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m} \right)^{1/2} \quad (\text{I.10})$$

C'est le vecteur d'onde propagatif du plasmon dans la direction x , sur la surface métallique.

Nous considérons maintenant une partie dissipative du plasmon de surface en tenant compte de la partie imaginaire de la constante diélectrique du métal. Le vecteur d'onde k_x du plasmon de surface est alors un nombre complexe, $k_x = k_x' + ik_x''$ (où les k_x' et k_x'' sont des nombres réels). En considérant $|\varepsilon_m'| \gg \varepsilon_m''$, nous obtenons alors :

$$k_x' = \frac{w}{c} \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d} \right)^{1/2} \quad (\text{I.11})$$

$$k_x'' = \frac{w}{c} \left(\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_m''}{2\varepsilon_m'^2} \quad (\text{I.12})$$

Pour que k_x' soit réel, il faut que

$$\frac{\varepsilon_m' \varepsilon_d}{\varepsilon_m' + \varepsilon_d} > 0$$

C'est-à-dire $\varepsilon_d < -\varepsilon_m'$ (avec $\varepsilon_m' < 0$)

Cette condition est plus restrictive que l'inéquation $\varepsilon_d \varepsilon_m < 0$ donnée précédemment, et est également vérifiée dans le cas d'une interface métal-diélectrique.

Nous venons ainsi de donner les conditions d'existence du plasmon de surface. À partir des composantes calculées des champs électromagnétiques associés aux plasmons de surface, nous allons donner des ordres de grandeur des distances associées à ces modes, ainsi que quelques propriétés physiques caractéristiques.

I.3.3 Propriétés fondamentales

I.3.3.1 Extension spatiale des champs

D'après ce qui précède, le champ magnétique du plasmon de surface dans les deux milieux s'écrit:

$$\begin{aligned} H_m &= H_0 e^{\alpha_m z} e^{i((k_x' + ik_x'')x - wt)} \\ H_d &= H_0 e^{-\alpha_d z} e^{i((k_x' + ik_x'')x - wt)} \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

Les termes en $e^{\pm \alpha_j z}$ traduisent l'évanescence dans les deux milieux. Les profondeurs de pénétration du champ dans les deux milieux sont caractérisées par la longueur $\tilde{z}_j = 1/\alpha_j$. Les \tilde{z}_j sont représentés sur la figure I.1. D'après les équations (I.9) et (I.8), nous trouvons après calcul les valeurs des α_j :

$$\alpha_m = \frac{w}{c} \left(\frac{\varepsilon_m''}{|\varepsilon_m' + \varepsilon_d|} \right)^{1/2} \quad \alpha_d = \frac{w}{c} \left(\frac{\varepsilon_d''}{|\varepsilon_m' + \varepsilon_d|} \right)^{1/2} \quad (\text{I.14})$$

Il vient alors :

$$\text{Dans le milieu métallique } \varepsilon_m \quad \tilde{z}_m = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}{\varepsilon_m''^2} \right)^{1/2} \quad (\text{I.15})$$

$$\text{Dans le milieu diélectrique } \varepsilon_d \quad \tilde{z}_d = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\varepsilon'_m + \varepsilon_d|}{\varepsilon_d''^2} \right)^{1/2} \quad (\text{I.16})$$

Pour le couple air-argent, $\tilde{z}_{air} = 262nm$ et $\tilde{z}_{Ag} = 39nm$ pour une longueur d'onde de 590 nm. Ces grandeurs traduisent la pénétration du champ dans les deux milieux, que l'on appelle l'épaisseur de peau du plasmon de surface [15].

Elles définissent également la profondeur à laquelle les plasmons sont susceptibles d'interagir avec la couche diélectrique. De plus, la relation de dispersion du plasmon sera très sensible à la modification de l'indice sur la distance correspondant à la profondeur de pénétration, et donc à la présence et à l'épaisseur d'une couche diélectrique à la surface du métal.

I.3.3.2 Longueur de propagation à l'interface

Dans la relation (I.13), le terme en $e^{-k''_x x}$ traduit l'atténuation dans la direction de propagation x . L'intensité des plasmons de surface se propageant le long de l'interface plane, décroît en $e^{-2k''_x x}$. La longueur L_i caractérisant l'absorption des plasmons dans le métal est donc donnée par :

$$L_i = \frac{1}{2k''_x} = \frac{c}{\omega} \left(\frac{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}{\varepsilon'_m \varepsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon_m''^2}{\varepsilon_m''} \quad (\text{I.17})$$

Dans le domaine de longueur d'onde du visible, L_i atteint une longueur de l'ordre de quelques dizaines de μm dans l'argent. Pour une longueur d'onde de 590 nm, nous trouvons pour une interface Ag-air : $L_i = 52.9 \mu m$.

I.3.3.3 Relation de dispersion

D'après les calculs précédents, nous connaissons le vecteur d'onde du plasmon de surface k_x . Celui-ci est complexe, cependant pour définir la dispersion du plasmon, seule la partie propagative importe, c'est à dire la partie réelle. A partir de la relation (I.10), nous pouvons tracer la pulsation ω du plasmon de surface en fonction du vecteur d'onde k . La figure 1.3 représente la relation de dispersion.

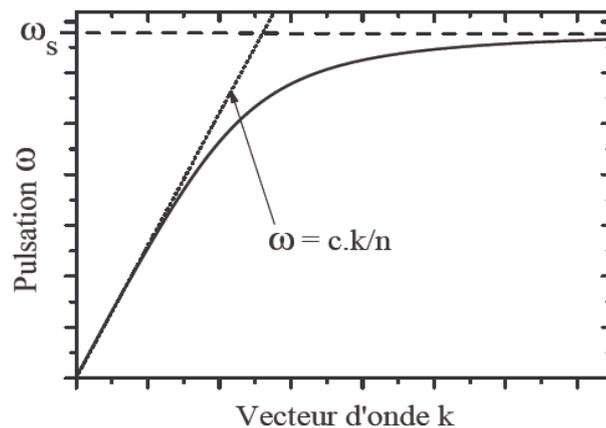


Figure I.3. Relation de dispersion du plasmon de surface se propageant entre l'argent et un milieu diélectrique d'indice n . La droite correspondant à $\omega = ck/n$ est la droite de lumière dans le milieu d'indice n [15].

– pour les petits vecteurs d'onde, la relation de dispersion du plasmon de surface est très proche de la droite de lumière (relation de dispersion de la lumière dans le milieu diélectrique d'indice optique n_d formant l'interface avec le métal), d'équation $\omega = k_x c / n_d$. La relation de dispersion du plasmon de surface s'en éloigne ensuite lorsque le vecteur d'onde augmente.

– pour les grands vecteurs d'onde, ω tend vers $\omega_s = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_d}$ où ω_p est la pulsation des plasmons de volume. La relation de dispersion possède une asymptote horizontale. Le plasmon de surface existe donc pour une pulsation ω inférieure à ω_s .

La courbe de dispersion du plasmon de surface est toujours située sous celle de la lumière dans le milieu correspondant. Pour une énergie (une pulsation) donnée, le vecteur d'onde du plasmon est toujours plus grand que celui de la lumière. Imaginons alors une onde lumineuse incidente, provenant du milieu diélectrique, directement sur la surface du milieu métallique, la projection de son vecteur d'onde sera toujours plus petite que le vecteur d'onde du plasmon de surface. Cela interdit tout couplage entre la lumière radiative et le plasmon de surface, on dit que le plasmon de surface est une onde non-radiative.

Pour provoquer le couplage du plasmon de surface avec la lumière, il faudra d'abord augmenter son vecteur d'onde, par exemple en éclairant la surface du métal par l'onde TM évanescente s'échappant d'un guide d'onde (prisme en réflexion total ou fibre), ou encore en utilisant une surface de rugosité bien contrôlée et périodique, comme par exemple celle d'un réseau métallique. Dans ces deux cas, la nouvelle courbe de dispersion de la lumière croise celle du plasmon de surface et un transfert d'énergie peut avoir lieu entre les deux modes. Dans la suite, nous présentons successivement la méthode ATR (*Attenuated Total Reflexion*) puis le couplage par réseau.

- Couplage par prisme : méthode (ATR)

La méthode dite ATR (*Attenuated Total Reflexion*) est la plus employée pour exciter les plasmons de surface. Elle fut mise en pratique pour la première fois par A. Otto puis par E.Kretschmann qui utilisent un prisme comme coupleur (figure 1.4) [9, 16].



Figure 1.4. Représentation des deux méthodes dites ATR: à gauche, configuration de Kretschmann-Raether, à droite, configuration d'Otto [9].

Si le faisceau incident ne se propage plus dans le vide, mais dans un milieu d'indice n et s'il arrive sous un angle d'incidence θ , alors la composante tangentielle du vecteur d'onde des photons est augmentée et vaut:

$$k_x = \sqrt{\epsilon_p} \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (\text{I.18})$$

Pour un angle spécifique θ , la condition de couplage est obtenue par l'équation:

$$k_x = k_{sp} \rightarrow \sqrt{\epsilon_p} \frac{\omega}{c} \sin \theta \quad (\text{I.19})$$

Ce couplage est représenté sur la figure 1.5. Dans les deux configurations précédentes, le principe est de coupler la lumière incidente avec les plasmons de surface. Rappelons que ces plasmons sont des oscillations quantifiées et collectives d'électrons libres à l'interface d'un métal et d'un diélectrique. Ce couplage peut être provoqué par réflexion totale d'une onde optique injectée sur l'interface opposée. L'onde évanescente pénétrant la couche métallique permet d'exciter un plasmon de surface à l'interface métal/diélectrique extérieur.

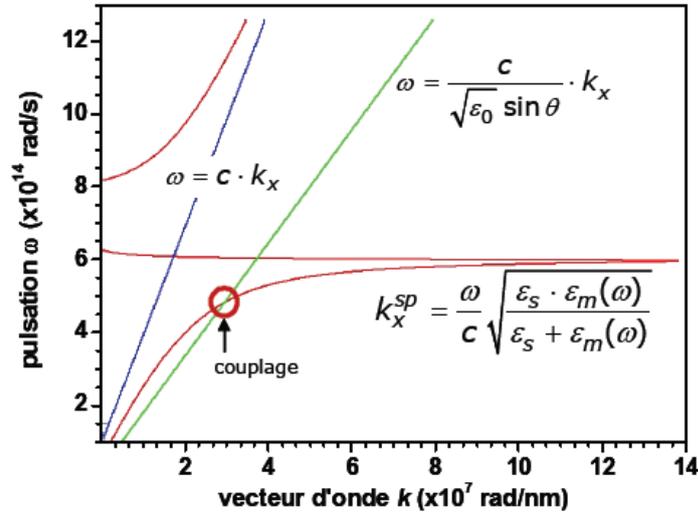


Figure I.5. Relation de dispersion des plasmons de surface pour un système Prisme/métal [9].

- Couplage par réseau

Si l'interface métal/diélectrique est périodiquement déformée d'un pas de a , l'onde optique incidente est diffractée sous différents angles suivant les caractéristiques du réseau de diffraction. Lorsqu'un photon arrive sur ce type de surface, il y aura un « allongement » de la composante (k_x) du vecteur d'onde de la lumière d'une quantité ($\pm \Delta k_x$) tel que :

$$\sqrt{\varepsilon_p} \frac{\omega}{c} \sin \theta = k_{sp}(\omega) \pm n \frac{2\pi}{a} = k_{sp}(\omega) \pm \Delta k_x \quad (\text{I.20})$$

Avec n un entier relatif. Cette expression se généralise en posant Δk_x , comme le terme qui traduit les perturbations associées au réseau ou à la rugosité de surface par rapport à la surface plane. Dans ce cas, le couplage de plasmon de surface peut se traduire graphiquement en décalant la courbe de dispersion de plasmons de surface d'une quantité $\pm \Delta k_x$ (figure I.6).

On peut donc ramener la relation de dispersion des PS dans le cône de lumière, ce qui permet de coupler les plasmons de surface avec une onde électromagnétique grâce au réseau.

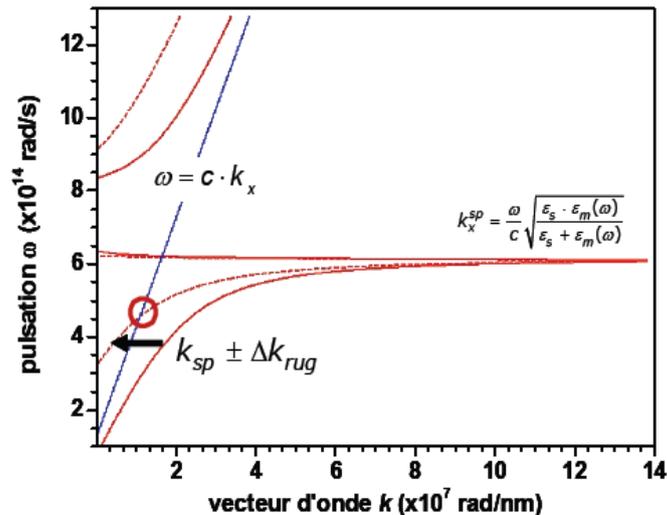


Figure I.6. Relation de dispersion des plasmons de surface pour un système prisme/métal/réseau [9].

I.4 LES PLASMONS DE SURFACE LOCALISE

I.4.1 Définition

Un des aspects les plus intéressants des nanoparticules métalliques est que leurs propriétés optiques dépendent fortement de leur taille. Éclairé 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 bleu (en transmission). En outre, la couleur d'une solution colloïdale d'or varie continûment du bleu à l'orange, en passant par différentes teintes pourpres et rouges, lorsque la taille des nanoparticules est réduite jusqu'à 3 nm [16-19] (voir Fig. I.7).

Lorsque leur taille est petite devant la longueur d'onde, les propriétés optiques des nanoparticules métalliques sont dominées par l'oscillation collective des électrons de conduction (*plasmon de surface localisé*) induite par interaction avec un rayonnement électromagnétique.



Figure I.7. Photographie en lumière blanche, en transmission (a) et en réflexion (b), de solutions colloïdales contenant des nanoparticules sphériques de différentes tailles. [19].

Le champ électrique du rayonnement incident induit la formation d'un dipôle dans la nanoparticule (voir Fig. I.8). Une force de rappel s'oppose alors aux déplacements des électrons par rapport au centre de la particule (*confinement spatial*). Comme pour un oscillateur harmonique mécanique, l'oscillation des charges dans la nanoparticule est résonante pour une certaine fréquence d'excitation (*résonance plasmon*). Seuls les métaux possédant des électrons libres (essentiellement l'or, l'argent, le cuivre, et les métaux alcalins) possèdent des résonances plasmons dans le spectre visible, et présentent pour cette raison de telles couleurs intenses. La fréquence de résonance plasmon est déterminée par la force de rappel des électrons de conduction, laquelle dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la composition, la taille (voir Fig. I.7) et la forme des particules [20, 21].

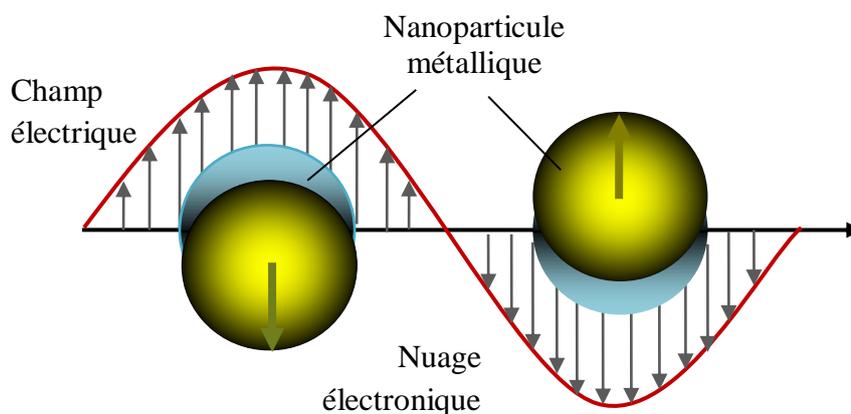


Figure I.8. Schéma illustrant l'action d'un champ électromagnétique sur le plasmon d'une nanoparticule métallique, montrant le déplacement du nuage électronique par rapport au centre de la nanoparticule.

I.4.2 Diffusion de la lumière par des petites particules

Lorsqu'une particule est illuminée par une onde électromagnétique, deux principaux phénomènes physiques se produisent (figure I.9).

Le premier est la diffusion. Lorsqu'une particule est illuminée par un champ électromagnétique, les charges électriques présentes dans l'obstacle, oscillent sous l'action du champ électrique incident. Chaque charge déplacée réémet à son tour un champ électromagnétique dans toutes les directions. Le champ diffusé par la particule correspond à la superposition du champ incident et des champs réémis par toutes les charges de l'obstacle.

Le deuxième phénomène, appelé absorption, provient du fait qu'une partie de l'énergie électromagnétique incidente sera convertie sous une autre forme (sous forme d'énergie thermique principalement) par les différentes charges en mouvement.

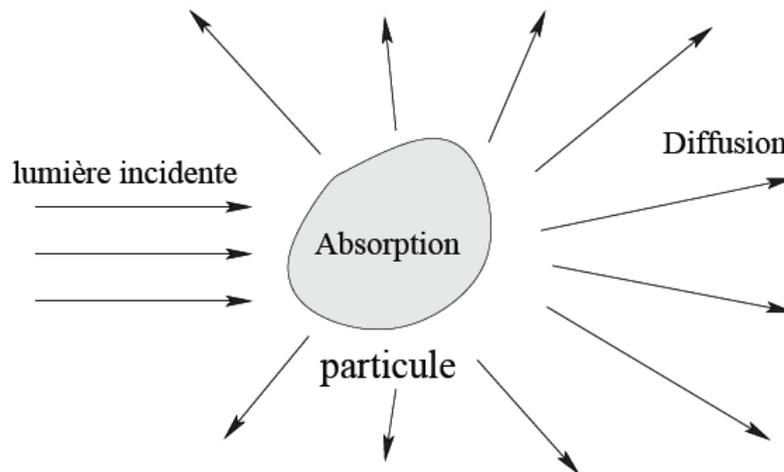


Figure I.9. Diffusion par une particule.

Tout le monde connaît ces phénomènes au travers de leurs plus belles manifestations telles que le bleu du ciel, les arcs-en-ciel et la couleur laiteuse des nuages et du lait. Malheureusement, la forme, la composition chimique et la taille de la particule diffusante vont jouer un rôle très important. Quand une particule est illuminée par une lumière incidente, la distribution angulaire de la lumière diffusée, ainsi que l'absorption, dépendent de la nature même de la particule. Le nombre de possibilités à étudier est donc pratiquement infini et la résolution des équations de Maxwell n'est possible que pour certains cas bien particuliers.

L'étude de l'interaction lumière-particule est classiquement séparée en trois régimes en fonction de la taille de la particule par rapport à la longueur d'onde incidente : les régimes macroscopique, mésoscopique et microscopique.

L'optique des systèmes macroscopiques est un régime où la longueur d'onde de la lumière incidente λ est beaucoup plus courte que la dimension d des objets diffuseurs. Citons comme exemple, l'interaction de la lumière avec une lentille d'un microscope. Les principaux phénomènes sont la réflexion et la réfraction qui sont particulièrement bien décrits par l'optique géométrique.

L'optique des systèmes microscopiques s'intéresse aux interactions de la lumière avec des objets dont la taille est beaucoup plus petite que la longueur d'onde du champ incident ($\lambda \gg d$). L'approximation non-retardée est valable à ces échelles. Elle consiste à négliger les effets magnétiques. On parle alors de "régime non-retardé" ou "d'approximation électrostatique". Dans ce cas, les équations de Maxwell sont grandement simplifiées et autorisent une résolution analytique dans de nombreux problèmes d'intérêt pratique. Rayleigh fut le premier à énoncer ce type de résultat. Il permet notamment d'expliquer la couleur bleu du ciel qui provient de la diffusion de la lumière visible par les petites particules et molécules qui composent l'atmosphère.

Lorsque les objets diffuseurs sont de tailles comparables à la longueur d'onde, on parle du régime mésoscopique. Pour le domaine des longueurs d'onde visibles, cela signifie que les particules interagissant avec la lumière ont une taille comprise entre 100 nm et 1 μm .

Hormis la description par une fonction diélectrique, aucune approximation des équations de Maxwell n'est satisfaisante pour décrire de tels systèmes. Seules quelques géométries permettent la séparation de variables dans le système d'équations aux dérivées partielles issu des équations de Maxwell. Depuis une dizaine d'année, la nanophotonique, l'optique miniaturisée, et les microscopes à champ proche connaissent un développement important. Une bonne connaissance des phénomènes physiques associés aux systèmes mésoscopiques et nanoscopiques y est primordiale.

I.4.3 Réponse optique d'une nanoparticule métallique

Nous nous intéressons à l'interaction entre une nanoparticule métallique (de volume V , de constante diélectrique $\varepsilon(\omega, R)$ insérée dans une matrice diélectrique solide de constante diélectrique ε_m) et une onde plane électromagnétique polarisée linéairement. La nanoparticule est susceptible d'absorber et de diffuser une partie de la puissance du champ incident.

I.4.3.1 Etude d'un cas particulier : la sphère.

a. Modèle électrodynamique simple

On considère que le champ extérieur polarise la nanoparticule de manière uniforme. Chaque élément de volume dV est assimilé à un dipôle élémentaire générant un champ dE_{dep} . Le champ de dépolariation E_{dep} est la somme volumique de ces contributions dipolaires retardées calculées au centre de la nanoparticule [22]. En se limitant aux termes d'ordre 3 en x , il s'écrit :

$$E_{dep} = \left(1 - x^2 + i \frac{2x^3}{3} \right) \frac{P}{3\varepsilon_0\varepsilon_m} \quad (\text{I.21})$$

où P est la polarisation volumique de la nanoparticule (supposée uniforme). A l'ordre 0, on retrouve l'expression du champ de dépolariation statique dans une sphère polarisée uniformément.

Le champ à l'intérieur de la nanoparticule E_{int} est la somme du champ extérieur et du champ de dépolariation. Il est donc proportionnel à E .

$$E_{int} = E + E_{dep} \quad (\text{I.22})$$

Le moment dipolaire de la nanoparticule $p = PV$ est proportionnel au champ extérieur appliqué via la polarisabilité α .

$$p = \varepsilon_0\varepsilon_m\alpha E \quad (\text{I.23})$$

La polarisabilité se déduit aisément des équations (I.21) et (I.22). Elle s'écrit à l'ordre 3 en x :

$$\alpha = 3V \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - (\varepsilon - 1)x^2 - i\frac{2}{3}(\varepsilon - 1)x^3} \quad (\text{I.24})$$

On définit les sections efficaces d'extinction, d'absorption et de diffusion par :

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{abs} + W_{diff}}{I_0} \quad (\text{I.25})$$

$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0} \quad \sigma_{diff} = \frac{W_{diff}}{I_0}$$

Où W_{abs} et W_{diff} sont respectivement les puissances absorbée et diffusée et I_0 l'intensité du faisceau incident. La première étant liée à la partie du dipôle induit en quadrature par rapport au champ imposé et la seconde au carré de ce dipôle induit, ces sections efficaces se déduisent de α par [23] :

$$\sigma_{ext} = k \text{Im}[\alpha] \quad (\text{I.26})$$

$$\sigma_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 \quad (\text{I.27})$$

b. Approximation quasi-statique

Les dimensions des nanoparticules considérées dans ce manuscrit sont faibles devant λ . L'interaction du champ E avec une nanoparticule satisfaisant la condition de $x \ll 1$ peut donc être traitée en considérant le champ appliqué comme statique. Nous ne retiendrons donc que les termes d'ordre 0 (indépendants de x) dans les équations (I.21) et (I.24).

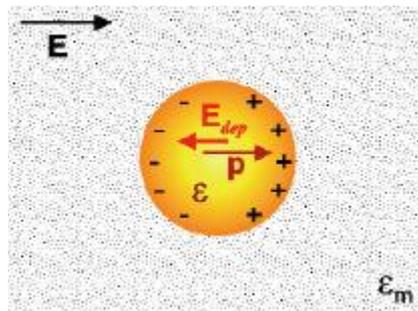


Figure I.10. Interaction entre une nanoparticule métallique de rayon R et un champ extérieur dans l'approximation quasistatique [23].

Dans le cadre de l'approximation quasistatique (ou dipolaire), le champ appliqué crée une distribution de charges accumulées à l'interface nanoparticule/matrice. Cette distribution

est assimilée à un petit dipôle unique p (Figure I.10). Le champ E_{int} et la polarisabilité de la nanoparticule s'écrivent :

$$E_{int} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E \quad (\text{I.28})$$

La polarisabilité de la nanoparticule s'écrit finalement :

$$\alpha = 3V \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (\text{I.29})$$

Les sections efficaces s'écrivent donc :

$$\sigma_{ext} = 3V\varepsilon_m^{3/2} \frac{w}{c} \frac{3\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad (\text{I.30})$$

$$\sigma_{diff} = (3V)^2 \varepsilon_m^2 \left(\frac{w}{c}\right)^4 \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + (\varepsilon_2)^2} \quad (\text{I.31})$$

On retrouve la dépendance en w^4 de σ_{diff} , caractéristique de la diffusion Rayleigh de particules nanométriques. Pour une même nanoparticule, le rapport des sections efficaces de diffusion et d'extinction est proportionnel au volume V :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \frac{V}{\lambda^3} \quad (\text{I.32})$$

c. Théorie de Mie:

La solution générale du problème de diffraction d'une sphère simple de taille arbitraire dans le cadre d'électrodynamiques était d'abord donnée par Mie en 1908 [17, 24]. C'était la variation de couleur des solutions colloïdales d'or qui motivé Mie pour s'appliquer la théorie générale d'extinction de lumière à des petites particules. Il a appliqué les équations de Maxwell avec des conditions aux limites appropriées dans les coordonnées sphériques en utilisant des expansions multipolaires des champs électriques et magnétiques incidents et a offert un calcul électrodynamique exact de l'interaction de la lumière avec les nanoparticules métalliques sphériques. La théorie décrit l'extinction (absorption et diffusion) des particules sphériques des tailles arbitraires. Les sections efficaces d'extinction et de diffusion s'expriment alors comme la somme de contributions multipolaires [17, 24-26] :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re\{a_n + b_n\} \quad (\text{I.33})$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \left\{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \right\} \quad (\text{I.34})$$

Les coefficients a_n et b_n sont définis par :

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi_n'(x) - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)} \quad (\text{I.35})$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)}$$

ψ_n et ξ_n sont les coefficients de Ricatti-Bessel d'ordre n et le prime dénote la dérivée, les paramètres x et m sont la taille de la nanosphère et son indice de réfraction.

d. Synthèse de nanoparticules à structure cœur-coquille (Core-Shell)

La théorie de Mie a ensuite été étendue par Aden et Kerker [27] afin de considérer la diffusion de la lumière par une sphère à coque sphérique concentrique noyée dans un milieu diélectrique (structure cœur-coquille avec rayons r_1 et r_2 respectivement pour le coeur et la coque). Ils ont obtenu de nouvelles expressions pour calculer les coefficients a_n et b_n (Eq I.33-I.35) sont toujours valables [28-31]:

$$a_n = \frac{\psi_n(y) \left[\psi_n'(m_2 y) - A_n \chi_n'(m_2 y) \right] - m_2 \psi_n'(y) \left[\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y) \right]}{\xi_n(y) \left[\psi_n'(m_2 y) - A_n \chi_n'(m_2 y) \right] - m_2 \xi_n'(y) \left[\psi_n(m_2 y) - A_n \chi_n(m_2 y) \right]} \quad (\text{I.36})$$

$$b_n = \frac{m_2 \psi_n(y) \left[\psi_n'(m_2 y) - B_n \chi_n'(m_2 y) \right] - \psi_n'(y) \left[\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y) \right]}{m_2 \xi_n(y) \left[\psi_n'(m_2 y) - B_n \chi_n'(m_2 y) \right] - \xi_n'(y) \left[\psi_n(m_2 y) - B_n \chi_n(m_2 y) \right]}$$

$$A_n = \frac{m_2 \psi_n(m_2 x) \psi_n'(m_1 x) - m_1 \psi_n'(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}{m_2 \chi_n(m_2 x) \psi_n'(m_1 x) - m_1 \chi_n'(m_2 x) \psi_n(m_1 x)} \quad (\text{I.37})$$

$$B_n = \frac{m_2 \psi_n(m_1 x) \psi_n'(m_2 x) - m_1 \psi_n(m_2 x) \psi_n'(m_1 x)}{m_2 \chi_n'(m_2 x) \psi_n(m_1 x) - m_1 \psi_n'(m_1 x) \chi_n(m_2 x)}$$

Où

$$m_1 = \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_m}} : \text{Indice de réfraction de cœur sphérique}$$

$$m_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_m}} : \text{Indice de réfraction de coquille}$$

$x = kr_1$: La taille du cœur

$y = kr_2$: Paramètre de taille de coquille de la particule

$\chi_n(\rho) = -\rho y_n(\rho)$: Le coefficient de Ricatti-Bessel, correspondant à la fonction de Bessel y_n

e. Résonance plasmon de surface

Lors de l'excitation des électrons de conduction engendrée par l'interaction avec un champ électromagnétique extérieur, il existe parfois une condition de résonance. En effet, les constantes diélectriques dépendent de la longueur d'onde employée et d'après l'équation (1.28), l'exaltation du champ à l'intérieur de la nanoparticule est susceptible d'être résonante à condition qu'il existe une pulsation w_r qui minimise le module du dénominateur $|\mathcal{E} + 2\varepsilon_m|$. Cette condition peut être satisfaite dans les métaux pour lesquels la partie réelle du constant diélectrique est négative dans le domaine optique. Au voisinage de w_r , le confinement diélectrique conduit à une résonance dans le spectre d'absorption et de diffusion d'une nanoparticule métallique: c'est le phénomène de résonance plasmon de surface. D'un point de vue classique, le champ extérieur exerce une force sur les électrons qui constituent la nanoparticule métallique.

Le champ polarise donc le cortège électronique en créant une accumulation de charges négatives d'un côté de la nanoparticule. A résonance, le centre de masse du nuage électronique oscille à la fréquence du champ appliqué autour de sa position d'équilibre. En oscillant, la densité surfacique de charge rayonne un champ dont l'intensité, proportionnelle à σ_{diff} , est maximale à w_r .

De nombreux paramètres entrent en jeu dans la position et la largeur de la résonance plasmon. Sa position dépend bien évidemment de la nature du métal (dans le vert pour l'or et le bleu pour l'argent), mais aussi de la matrice. Enfin, la taille et la forme des nanoparticules jouent aussi un rôle [23].

I.4.3.2 Etude du cas général : l'ellipsoïde

Jusqu'à présent, nous avons considéré des nanoparticules sphériques. La réponse optique est notablement modifiée par la forme des objets.

Dans l'approximation quasi statique au cas d'une nanoparticule ellipsoïdale de constante diélectrique \mathcal{E} , définie de façon générale par ses demi axes a, b, c avec $a \neq b \neq c$, le problème consiste à nouveau à utiliser les conditions aux limites en négligeant les effets de propagation. Pour une polarisation de l'onde électromagnétique incidente suivant l'axe principale $i = x, y$ ou z , associé au demi axes a, b ou c respectivement (figure I.11), la polarisabilité est donnée par [25, 32]:

$$\alpha_i = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\mathcal{E} - \varepsilon_m}{3\varepsilon_m + 3L_i(\mathcal{E} - \varepsilon_m)} \quad (\text{I.38})$$

Où ε_m est le constant diélectrique du milieu environnant. Cette expression est similaire à celle obtenue pour une sphère, avec la présence d'un coefficient géométrique additionnel L_i :

$$L_i = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(u+l_i^2)\sqrt{(u+a^2)(u+b^2)(u+c^2)}} \quad (\text{I.39})$$

Avec $l_x = a$, $l_y = b$ et $l_z = c$ (u est l'élément d'intégration). Il apparaît que $L_x + L_y + L_z = 1$, et donc $L_i = 1/3$ pour une sphère dont les trois coefficients sont identiques.

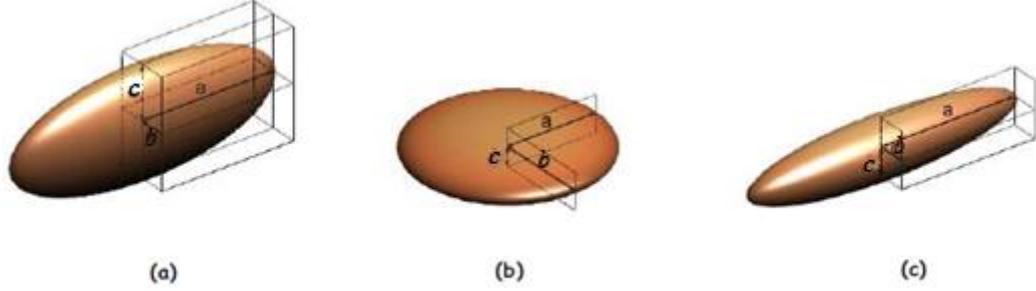


Figure 1.11. Ellipsoïde ($a \neq b \neq c$). (b) sphéroïde oblate ($a = b > c$). (c) sphéroïde prolata ($a > b = c$) [33]

Dans le cas général, le champ appliqué \vec{E}_0 est orienté de manière quelconque par rapport aux axes de l'ellipsoïde (vecteur directeur \vec{e}_z). Le dipôle induit par \vec{E}_0 peut s'écrire [25]:

$$\begin{aligned} \vec{p} &= 3\epsilon_m (\alpha_x E_0^x \vec{e}_x + \alpha_y E_0^y \vec{e}_y + \alpha_z E_0^z \vec{e}_z) \\ &= 3\epsilon_m (\alpha_x (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_x) \vec{e}_x + \alpha_y (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_y) \vec{e}_y + \alpha_z (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_z) \vec{e}_z) E_0 \end{aligned} \quad (\text{I.40})$$

Les sections efficaces de diffusion et d'extinction sont données par :

$$\begin{aligned} \sigma_{ext} &= 3K \text{Im} \left\{ \alpha_x (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_x)^2 + \alpha_y (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_y)^2 + \alpha_z (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_z)^2 \right\} \\ \sigma_{diff} &= \frac{3K^4}{2\pi} \left\{ |\alpha_x|^2 (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_x)^2 + |\alpha_y|^2 (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_y)^2 + |\alpha_z|^2 (\vec{e}_z \cdot \vec{e}_z)^2 \right\} \\ \sigma_{abs} &= \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \cong \sigma_{ext} \end{aligned} \quad (\text{I.41})$$

Dans le cas d'une excitation par un champ électrique polarisé colinéairement avec un des axes principaux de l'ellipsoïde. On montre que l'on peut écrire [32] :

$$\sigma_{ext}^i = \frac{2\pi\epsilon_m^{3/2} V}{L_i^2} \frac{\epsilon_I}{\lambda \left(\epsilon_R + \frac{1-L_i}{L_i} \epsilon_m \right)^2 + (\epsilon_I)^2} \quad (\text{I.42})$$

Où V est le volume de l'ellipsoïde.

La réponse optique présente trois résonances plasmon de surface (dégénérées pour une sphère) associées aux trois axes. Elle va donc dépendre de la polarisation de l'onde incidente, définie par rapport à l'orientation de l'ellipsoïde. Suivant la direction de polarisation i , la fréquence de résonance w_r^i est en première approximation déterminée par:

$$L_i \varepsilon_R(w_r^i) + (1 - L_i) \varepsilon_m = 0 \quad (\text{I.43})$$

Dans le cas d'un sphéroïde, c'est-à-dire d'un ellipsoïde pour lequel deux demi axes sont identiques, L_i prend une forme en fonction de l'excentricité e ($e^2 = 1 - c^2/a^2$).

❖ Pour un sphéroïde de type prolata ($a > b = c$):

$$L_x = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(-1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) \right) \quad (\text{I.44})$$

$$\text{Et } L_y = L_z = (1 - L_x)/2.$$

❖ Pour un type oblate ($a = b > c$):

$$L_x = \frac{\sqrt{1 - e^2}}{2e^2} \left(\frac{1}{e} \left(\frac{\pi}{2} - \arctan \frac{\sqrt{1 - e^2}}{2e^2} \right) - \sqrt{1 - e^2} \right) \quad (\text{I.45})$$

$$\text{Et } L_y = L_x, \quad L_z = (1 - 2L_x)$$

I.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons brièvement rappelé l'origine des plasmons de surface et nous avons présenté d'une part l'étude de leurs propriétés dans des films métalliques continus (la résonance des plasmons de surface délocalisés) qui sont:

- ❖ Les caractéristiques de l'onde plasmons de surface (la profondeur de pénétration et la longueur de propagation).
- ❖ La représentation graphique de relation de dispersion (k - ω). Ceci nous a permis de décrire comment Otto puis Kretschmann et Raether ont réussi à contourner le caractère non radiatif des plasmons de surface et ainsi les coupler avec la lumière.
- ❖ Les conditions d'excitation.

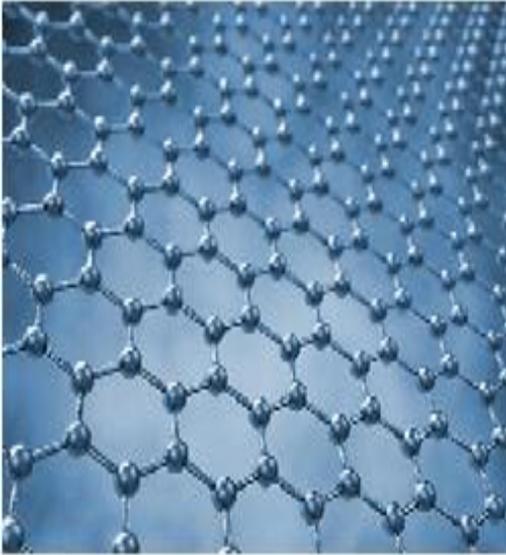
Dans une seconde partie, nous présentons le comportement des plasmons dans les nanoparticules métalliques (la résonance des plasmons de surface localisés) et les principales lois qui le régissent.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Li, Lin. "Manipulation of Near Field Propagation and Far Field Radiation of Surface Plasmon Polariton", Springer, 2017.

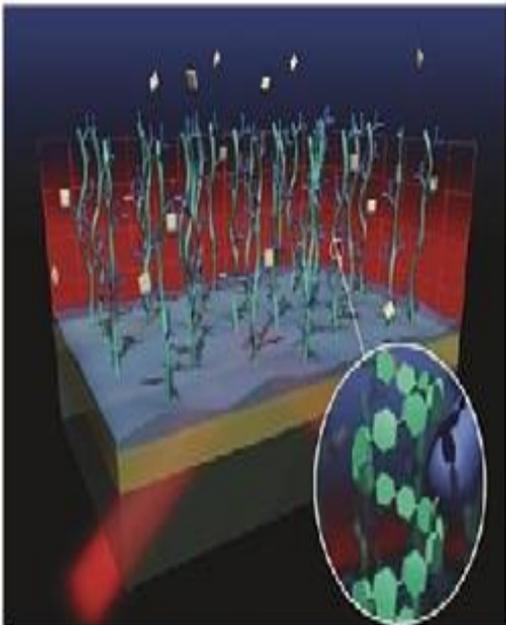
- [2] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics", *Nature* 424:824–830, 2003.
- [3] Surface plasmon resurrection. *Nat Photonics* 6:707–707 (2012)
- [4] M. Fleisch, P. J. Hendra, Aj Mcquilla, "Raman-spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode", *Chem Phys Lett* 26:163–166, (1974).
- [5] D. L. Jeanmaire, R. P. Vanduyne, "Surface raman spectroelectrochemistry. 1. Heterocyclic, aromatic, and aliphatic-amines adsorbed on anodized silver electrode", *J Electroanal Chem*84:1–20, (1977).
- [6] L. R. Hirsch, R. J. Stafford, J. A. Bankson, S. R. Sershen, B. Rivera, R. E. Price, J. D. Hazle, N. J. Halas, J. L. West, "Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance", *Proc Natl Acad Sci USA* 100:13549–13554, (2003).
- [7] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, "Gas-detection by means of surface-plasmon resonance", *Sens Actuator* 3:79–88, (1982).
- [8] H. A. Atwater, A. Polman, "Plasmonics for improved photovoltaic devices". *Nat Mater* 9:205–213, (2010).
- [9] Malak kanso, « Modélisation, réalisation et caractérisation d'un capteur plasmonique à fibre optique : Effets de la rugosité, des réactions de surface et de la cinétique dans un système microfluidique », thèse de doctorat, université de Nantes, 2008.
- [10] A. Otto, "Excitation of nonradiative surface plasma waves by the method of frustrated total reflection", *Z.Physik*, 216 (1968) 398.
- [11] E. Kretschmann, H. Raether, "Radiative decay of non radiative Surface plasmons Excited by light", *Z. Naturforsch*, 23 a (1968) 2135-2136.
- [12] S. Szunerits, R. Boukherroub, "Introduction to Plasmonics: Advances and Applications", Pan Stanford, ISBN 9789814613125, P378 (2015)
- [13] Alexei A. Maradudin, J. Roy Sambles, William L. Barnes "Handbook of Surface Science, Volume 4 Modern Plasmonics", ISSN: 1573-4331(2014) Elsevier
- [14] Wei-Yin Chien "Electromagnetic Modeling and Experimental Evaluation of Plasmon-Based Molecular Sensors", Theses, McGill University June, 2008
- [15] C. Bonnard, thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1,2006.
- [16] David Lantiat-Baillargue, «Morphologie et auto-organisation de nanoparticules d'argent dispersées dans des matrices diélectriques: influence sur les propriétés optiques», thèse de doctorat, université De poitiers, 2006.
- [17] S. K. Ghosh and T. Pal, "Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to application", *Chem. Rev.* 2007, 107, 4797-4862.
- [18] Daniel.L.Feldheim, Colby.A.Foss.Jr, «Metal Nanoparticles », Marcel Dekker, Inc., 2002

- [19] D. A. Stuart, A. J. Haes, C. R. Yonzon, E. M. Hicks and R. P. Van Duyne, "Biological applications of localised surface plasmonic phenomena", *IEE Proc.-Nanobiotechnol.*, Vol. 152, No. 1, February 2005.
- [20] P. Billaud, « propriétés optiques de nano particules uniques de métaux nobles », thèse de doctorat, université lyon 1, 2006.
- [21] N. K. Grady, N. J. Halas, P. Nordlander, "Influence of dielectric function properties on the optical response of plasmon resonant metallic nanoparticles", *Chemical Physics Letters* 399 (2004) 167–171.
- [22] S. Berciaud, « Détection photothermique et spectroscopie d'absorption de nano -objets individuels : nanoparticules métalliques, nanocristaux semiconducteurs, et nanotubes de carbone », thèse de doctorat, université bordeaux 1, 2006.
- [23] D. Lasne, « Microscopie de nano-objets individuels pour la neurobiologie », thèse de doctorat, université bordeaux 1, 2007.
- [24] A. Mary, « Plasmon de surface de particules métalliques toroïdales », thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2006.
- [25] S. Marhaba, « Influence de la morphologie sur les propriétés optiques de nano-objets métalliques uniques », thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [26] R. Graaff, J. G. Aarnoudse, J. R. Zijp, P. M. A. Sloop, F. F. M. de Mul, J. Greve, and M. H. Koelink, "Reduced light-scattering properties for mixtures of spherical particles: a simple approximation derived from Mie calculations" *Radiative Transfer* 106 (2007) 558– 589.
- [27] Aden AL, Kerker M (1951) Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres. *J Appl Phys* 22(10):1242–1246
- [28] C. F. Bohren and D. R. Huffman, "Absorption and Scattering of Light by small Particles", John Willey & Sons, Inc., 1983.
- [29] J. Becker, « Plasmons as Sensors », Doctoral Thesis, University of Mainz, Germany, pringer (2012)
- [30] Ovidio Peña-Rodriguez and Umapada Pal, "Exploiting the Tunable Optical Response of Metallic Nanoshells », ISBN 978-3-642-27593-7. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013, p. 99
- [31] Ondrej Stranik M.Sc, "Plasmonic enhancement of fluorescence for biomedical diagnostics", theses PhD, Dublin City University, 2007.
- [32] M. Lahmani, C. Bréchnignac, P. Houdy, « Nanosciences, Nanotechnologie et Nanophysique », nouvelle édition, Belin, 2006.
- [33] G. Barbillon, « Etude théorique et expérimentale de nanocapteurs d'espèces biochimiques à plasmons de surface localisés sur des nanoparticules métalliques », thèse de doctorat, université de Technologie de Troyes, 2007.



Chapitre II

*Conception Et
Optimisation D'un
RPS-Biocapteur
«Configuration A
Base Du Graphène»*



II.1 INTRODUCTION

Beaucoup de nouveaux travaux ont entrepris la fabrication et le développement des biocapteurs à l'aide de diverses méthodes de détection. La résonance plasmon de surface (RPS) est l'une entre eux. Cette méthode examine un large éventail de différentes interactions putatives avec une variété de biomolécules en temps réel sans étiquetage [1, 2].

Le plasmon de surface est une oscillation de densité de charge se propageant le long de l'interface entre le métal et le milieu diélectrique. L'onde évanescente du plasmon de surface est affectée et déterminée par les propriétés du métal et du diélectrique, et elle peut être excitée par une lumière. La configuration de Kretschmann est l'une des techniques utilisées dans cette excitation [3]. Elle est basée sur l'observation du spectre de lumière réfléchi obtenu soit par "interrogation angulaire" soit par "interrogation de longueur d'onde". Généralement, dans les capteurs RPS, l'approche angulaire est préférée en raison de sa faible résolution angulaire [4, 5, 6]. Elle est basé sur la mesure des variations de l'angle de résonance extrait de la courbe lors du changement de l'angle d'incidence et en gardant la longueur d'onde constante. En plus de l'angle de résonance, ce spectre est caractérisé par deux autres facteurs: la demi-largeur à mi-hauteur (FWHM) et la réflexion minimale R_{\min} [5].

Les ondes évanescentes se propageant le long de l'interface sont extrêmement sensibles à plusieurs paramètres de conception [7] comme les métaux nobles [8]. Ag et Au sont plus couramment utilisés pour soutenir la propagation des ondes de polaritons plasmon de surface (PPS) aux longueurs d'onde correspondant à la lumière visible [4, 9, 10]. Cependant, les substrats en argent semblent être plus attrayants, parce qu'ils fournissent à l'interface métal-couche de détection une valeur élevée d'amplification du champ électrique avec faible partie imaginaire de l'indice de réfraction [11]. Par rapport à l'or, le couplage de plasmon en Ag a un pic de résonance angulaire plus pointue [12], mais il présente aussi l'inconvénient d'être facilement oxydable et a une faible stabilité chimique ce qui affecte la performance des capteurs RPS [11, 12]. Beaucoup de méthodes ont été conçues pour tenter de surmonter ce problème, par exemple l'utilisation de couches bimétalliques d'argent-or [13, 14], de couches minces d'oxyde telles que TiO_2 [15] et SnO_2 [16, 17], En outre, le carbone amorphe [18] ou le silicium amorphe carbonaté ($\alpha\text{-Si}_{0.63}\text{C}_{0.37}$) [19, 20, 21].

Récemment, le graphène a été proposé comme une addition de couches pour protéger l'argent contre l'oxydation [11,22], et donc empêcher l'oxygène d'interagir avec eux par un fort anneau de structure [13, 21-23]. Dans ce chapitre, nous allons présenter un capteur SPR ultra-stable de haute performance basé sur une configuration graphène/Ag, qui dépend de l'épaisseur de la couche d'argent et du nombre de couches de graphène en plus de l'indice de réfraction du prisme et longueur d'onde. À la lumière des nouvelles techniques d'optimisation, nous avons utilisé l'algorithme génétique (AG), qui est une méthode heuristique et outil puissant pour résoudre des problèmes et les optimiser selon la survie pour les plus aptes. La théorie de l'évolution des espèces dans leur environnement naturel est une transposition artificielle des concepts de base de la génétique et de la survie des lois énoncée par Charles Darwin: les individus les plus adaptés survivent et se reproduisent. Ces mêmes mécanismes

seront utilisés dans la mise en œuvre de l'AG [24, 25], qui sera validée dans notre étude, par un problème qui recherche la réflectivité optimale du biocapteur RPS où la configuration Kretschmann à base du graphène. La procédure d'optimisation commence par l'acquisition de différentes données liées aux paramètres du problème, qui sont principalement l'intervalle d'angle d'incidence et l'épaisseur de la couche du métal. Un bon accord est observé entre le modèle théorique multicouche généralisé et le résultat de l'optimisation. Les résultats obtenus permettent de conclure que la réflexion « la fonction fitness » est minimale quel que soit le nombre d'itérations.

II.2 HISTOIRE ET DECOUVERTE DU GRAPHENE

Le graphène est un nanomatériau de carbone avec une structure en feuillet à deux dimensions (2D), composé d'atomes de carbone sp^2 disposés en une structure en nid d'abeilles figure II.1 est considéré comme le "matériau le plus mince dans l'univers" avec un potentiel d'application énorme. Des études expérimentales montrent que le graphène a d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Ces propriétés intrinsèques du graphène ont suscité un énorme intérêt pour sa mise en oeuvre dans l'industrie. Très récemment, quelques méthodes efficaces ont été développées pour la production des nanofeuillets de graphène en grande quantité sous forme de poudre agglomérée. Grâce à ces méthodes, les nanofeuillets de graphène sont produits par une exfoliation directe du graphite naturel ou bien une exfoliation/réduction d'oxyde de graphite. L'oxyde de graphite est couramment utilisé comme un matériau de départ pour la production des nanofeuillets de graphène ou d'oxyde de graphène. L'oxyde de graphite est obtenu par l'une des méthodes les plus connues qui ont été développées entre les années 1900-1960. De ce fait, les nanofeuillets d'oxyde de graphène peuvent être obtenus en exfoliant l'oxyde de graphite dans une solution aqueuse ou dans un solvant organique à l'aide d'un traitement de sonification. En effet, l'oxyde de graphène est électriquement isolant et thermiquement instable en raison de la présence de groupes oxygénés sur les deux faces du feuillet graphène formés au cours de procédé d'oxydation de graphite. La réduction chimique d'oxyde de graphène en des nanofeuillets de graphène présente la méthode la plus efficace pour la production des nanofeuillets de graphène sans défauts structuraux et avec une forte surface spécifique et large rapport d'aspect[26].

Il a été considéré comme le bloc de construction de toutes les autres allotropies de carbone graphitique à différentes dimensionnalités [27]. Par exemple, le graphite (allotropie de carbone de 3 D) est constitué de feuilles de graphène empilées les unes sur les autres et séparées par une distance de $3,4 \text{ \AA}$ (figure II.1). Le fullerène (allotropie de carbone de 0 D) peut être envisagé pour être fait en enveloppant une section de feuillet de graphène. Les nanotubes de carbone (NTC) et les nanorubans (allotropies de carbone de 1 D) peuvent être réalisés respectivement par l'enroulement et le découpage des feuilles de graphène.

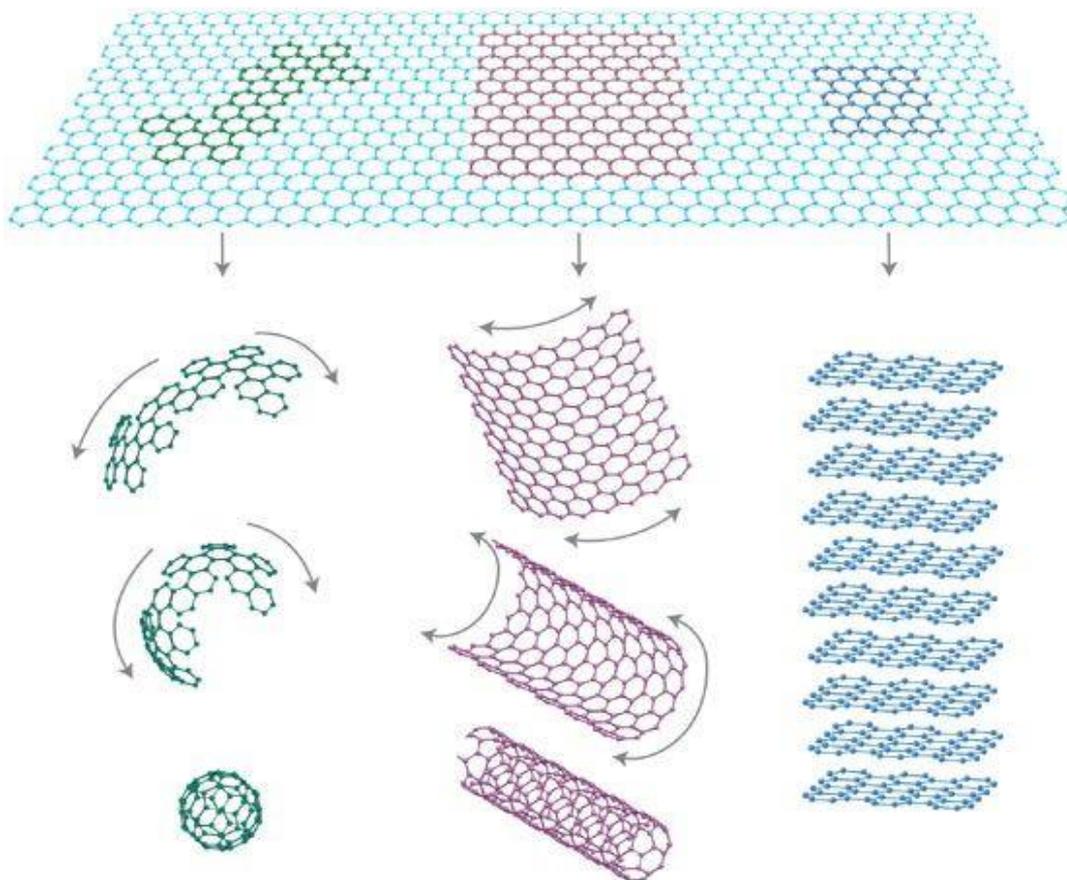


Figure.II.1. Le graphène c'est le bloc de construction de toutes les formes graphitiques, il peut être enveloppé pour former des fullerènes de 0D, enroulé pour former des nanotubes de 1D et empilé pour former le graphite 3D [26, 27].

Le graphite est un matériau naturel, il a été premièrement découvert dans un gisement près de Borrowdale [28], en Angleterre, en 1555, mais sa première utilisation a commencé 4000 ans avant cette date [29]. Les nanotubes de carbone ont été premièrement synthétisés en 1991 [30] suite à la découverte du fullerène en 1985 [31]. En 1940, il a été établi théoriquement que le graphène est le bloc de construction (par empilement) de graphite [32]. En 2004, Geim et ses collègues à l'Université de Manchester a réussi à réaliser expérimentalement une seule couche de graphène dans une expérience de table simple, lorsque le graphène a été séparée à partir de graphite en utilisant le clivage micromécanique [33]. En 2010, le prix Nobel de physique a d'ailleurs été remis à André Geim et Konstantin Novoselov pour cette découverte [26].

Les propriétés les plus importants d'un nanofeuillet de graphène sont résumées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Les propriétés principales d'un nanofeuillet de graphène [26].

propriétés	valeurs
Dimensionnalité	2D
Module de Young	~1 (TPa)
Résistance mécanique	~130 (MPa)
Conductivité thermique	5. 10 ³ W/(m.K)
Conductivité électrique	6.10 ³ (S/cm)
Mobilité des charges	~2.10 ⁵ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Surface spécifique	2600 (m ² /g)
Perméabilité aux gaz	Imperméable

Dû au grand intérêt généré par les propriétés exceptionnelles de feuillets de graphène et le développement de nouvelles méthodes pour leur production, plusieurs chercheurs ont commencé à travailler sur le graphène et ses applications [26].

II.3 PROPRIETES OPTIQUES DU GRAPHENE

Le graphène a des propriétés optiques intéressantes. L'épaisseur monoatomique du graphène en plus de la transparence optique et l'absorption à large bande fournissent une bonne plate-forme pour les dispositifs électro-optiques. Les transitions électroniques interbandes et intrabandes sont les principaux mécanismes derrière l'absorption optique à large bande du graphène [34-36].

II.3.1 La conductivité optique

La constante diélectrique des couches de graphène $\varepsilon_{gr}(w)$ peut être calculé à partir de sa relation avec la conductivité optique $\sigma_{gr}(w)$ (l'équation (II.1) et (II.2)) pour décrire l'absorption optique de ces couches. [37-39]. Il est bien connu que le graphène présente des absorptions optiques distinctes dues aux transitions interbandes et intrabandes: l'absorption interbande constante dans la région IR-Visible et un pic d'absorption Drude dû aux transitions intrabandes ou aux porteurs libres dans la gamme d'IR lointaine [40, 41].

$$\varepsilon_{gr}(w) = 2.5 + i\sigma_{gr}(w) / w\varepsilon_0 h_0 \quad (\text{II.1})$$

La conductivité optique peut être modélisée par le formalisme de Kubo [37, 42, 43], elle dépend de la fréquence angulaire w , le temps de relaxation des électrons τ représentant le mécanisme de perte, la température T , et le potentiel chimique (ou niveau de Fermi) du graphène μ_c comme il est illustré dans l'équation (II.2)

$$\sigma_{gr}(w, \mu_c, \tau, T) = \sigma_r + i\sigma_i = \sigma_{intra} + \sigma_{inter} \quad (\text{II.2})$$

Le premier terme de l'équation (II.2) est dû aux contributions intrabande et le deuxième terme est lié aux transitions interbandes. Le terme intrabande peut être évalué analytiquement comme suit [44-46]:

$$\sigma_{intra} = i \frac{e^2 k_B T}{\pi \hbar^2 (w + i2\Gamma)} \left[\frac{\mu_c}{k_B T} + 2 \ln \left(e^{\frac{\mu_c}{k_B T}} + 1 \right) \right] \quad (\text{II.3})$$

Cette expression a la forme familière de Drude qui décrit le comportement collectif des électrons libres (transitions intrabandes). Où l'expression analytique approximative pour le terme interbande est donnée dans la littérature [44, 47] comme:

$$\sigma_{inter} = \frac{ie^2}{4\pi\hbar} \ln \left(\frac{2|\mu_c| - (w + i2\Gamma)\hbar}{2|\mu_c| + (w + i2\Gamma)\hbar} \right) \quad (\text{II.4})$$

h_0 , ε_0 , k_B , \hbar , et e sont respectivement l'épaisseur du graphène, la permittivité du vide, la constante de Boltzmann, la constante de Plank et la charge d'électron. Comme on peut le voir dans l'équation (II.4) pour les faibles valeurs du taux de diffusion Γ (faible perte), pour $2|\mu_c| > \hbar\omega$ la contribution interbande est purement imaginaire (cette partie imaginaire est négative), alors que pour $2|\mu_c| < \hbar\omega$, ce terme est complexe où la partie réelle prend la valeur $\pi e^2/2h$ et la partie imaginaire prend toujours des valeurs négatives.

La simulation de l'équation (II.4) en utilisant le logiciel Matlab nous a permis d'obtenir la figure II.2.

La figure II.2 (A et B) montre la conductivité complexe due aux transitions inter et intrabandes à température ambiante ($T = 300$ K) et potentiel chimique $\mu_c = 0,1$ eV.

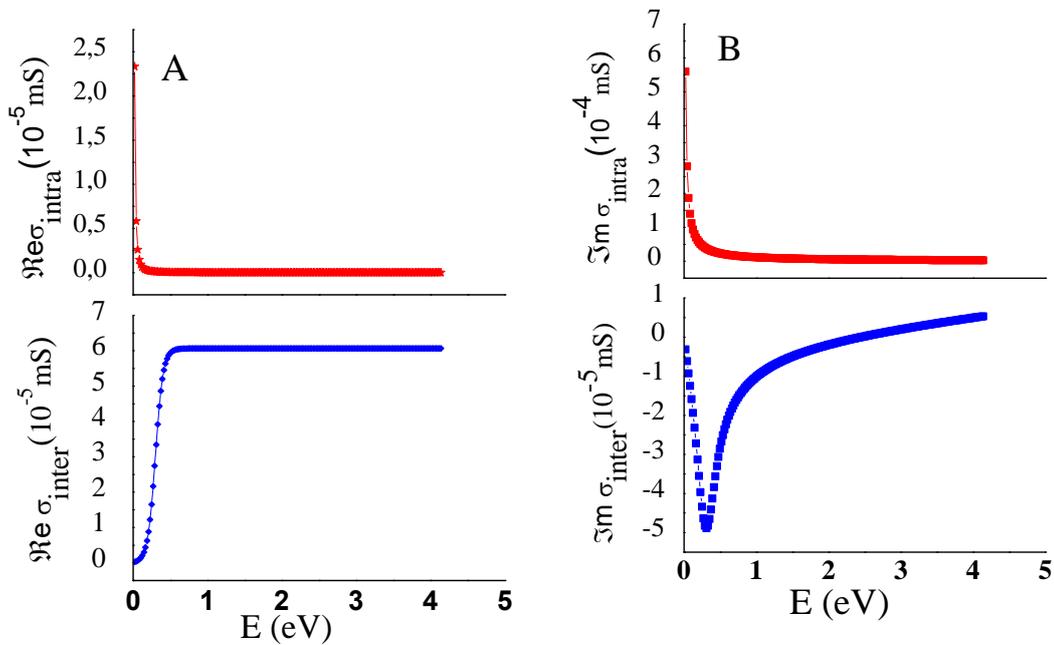


Figure. II.2. Contribution des transitions inter et intrabandes à la conductivité du graphène

Pour la valeur la plus faible dans la gamme d'énergie entre [0,1eV ; 0,2eV] d'énergie, la partie imaginaire de la conductivité est positive; ceci indique que la couche de graphène peut effectivement se comporter comme un métal noble en supportant une onde SPR. En augmentant l'énergie, la partie imaginaire de la conductivité devient négative. Alors que la partie réelle de la conductivité, qui représente les pertes dans le graphène, disparaît jusqu'à ce que la valeur d'énergie atteigne environ 0,3eV, où la couche des électrons de graphène est capable d'élever la transition interbande jusqu'à $\sigma_{\min} = \pi e^2/2h$ [44]

Ici, les valeurs de la fonction diélectrique ordinaire $\epsilon_{gr}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ du graphène sur la gamme de fréquences UV-Vis-NIR (1,3-6,0 eV) sont illustrés sur la figure II.3. Notons que $\epsilon_2(\omega)$ a un pic à une énergie photonique 4.3eV. Les résultats obtenus coïncide avec les résultats des références [40, 48]

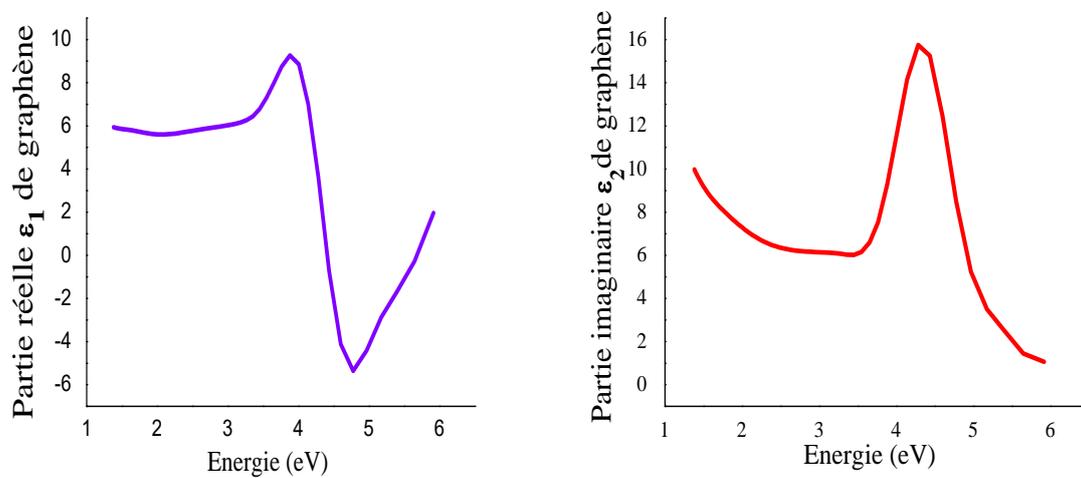


Figure. II.3. Fonctions diélectriques ordinaires $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$ du graphène.

II.4 ETUDE THEORIQUE DE LA CONFIGURATION KRETSCHMANN À BASE DU GRAPHENE

Le capteur SPR avec la configuration de Kretschmann consiste à déposer un film d'argent sur un prisme par évaporation chaude (hot evaporation) avec un taux de dépôt de 0.5Å/s sous un vide de 1×10^{-6} Torr [49] et un échantillon [50]. La configuration de Kretschmann est un modèle simple pour une excitation RPS, qui peut être facile à comprendre avec l'observation de la courbe de RPS (la variation de l'intensité réflécté R en fonction de l'angle d'incidence). Lorsque l'onde lumineuse traverse le prisme, elle génère une onde évanescente qui se propage et pénètre dans la surface métallique avec une constante de propagation k_x :

$$k_x = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right) n_p \sin \theta \quad (\text{II.5})$$

Où θ est l'angle d'incidence de la lumière par rapport à l'interface normale, et n_p est l'indice de réfraction du prisme. Pour un angle d'incidence spécifique, k_x peut être ajusté pour

atteindre le PPS et son interaction avec l'onde lumineuse influence la réflectivité [51]. Pour la simulation du biocapteur RPS avec un substrat graphène-argent (figure. II.4. A), nous avons utilisé le même modèle précédent avec l'ajout d'un nouvel élément: la couche de graphène est prise en sandwich entre l'argent et la couche de détection, pour absorber les biomolécules (par exemple ADNsb) présentes dans l'eau. Pratiquement, le transfert de graphène sur les interfaces d'argent peut être réalisé de plusieurs manières. Le transfert de graphène cultivé à grande surface par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur des substrats métalliques est une approche attrayante car il en résulte des interfaces RPS reproductibles où le nombre de couches de graphène transférées peut être contrôlé [13].

La composition du capteur est comme suit:

- Un laser accordable (632,8 nm).
- Un prisme en verre de silice BK7 ($n_p=1.515$, profondeur $d_p=\infty$).
- Une couche d'argent dont la fonction diélectrique suit le modèle de Lorentz-Drude et donnée par:

$$\varepsilon_m(\omega) = 1 - \left(\frac{f_0 \omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma_0)} \right) + \sum_{j=1}^k \frac{f_j \omega_p^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega_j} \quad (\text{II.6})$$

Où $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}$ est la fréquence de la lumière, ω_p la fréquence du plasma, k le nombre d'oscillateurs avec la fréquence ω_j , la force f_j , et la durée de vie $\frac{1}{\Gamma_j}$, tandis que $f_0 \omega_p^2$ est la fréquence du plasma associée à des transitions intra-bande avec une force d'oscillateur f_0 et une constante d'amortissement Γ_0 [50].

-Une couche de graphène d'indice de réfraction $n_{gr}=2.7+1.4i$ [52] et d'épaisseur $d_{gr} = L \times 0.34nm$ [53], où L est le nombre de couches de graphène.

-Une couche de biodétection ($n_s=1.33$).

II.4.1 Calcul de la Réflectivité

L'interaction entre une onde optique et les Plasmons de surface dans la configuration ATR peut être couramment analysée en utilisant des méthodes de réflexion multicouche. Nous allons utiliser la méthode matrice de transfert (TMM), pour un modèle généralisé de N-couche [1, 50, 54] représenté sur la figure II.4.B pour générer une courbe RPS et obtenir la réflectivité de la lumière incidente polarisée-p [52], toutes les couches sont empilées suivant la direction z. La couche d'un milieu arbitraire est définie par l'épaisseur (d_k), la constante diélectrique (ε_k), la perméabilité (μ_k), et l'indice de réfraction (n_k). Les champs tangentiels à la première $z = z_1 = 0$ et à la dernière frontière $z = z_{N-1}$ [1] sont liés par:

$$\begin{bmatrix} U_1 \\ V_1 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} U_{N-1} \\ V_{N-1} \end{bmatrix} \quad (\text{II.7})$$

U_1, U_{N-1} sont les composantes du champ électrique résultant de la première et la dernière interface, respectivement, tandis que V_1, V_{N-1} sont les composantes du champ magnétique et M est la matrice caractéristique de cette structure, qui est donnée par:

$$M = \prod_{K=2}^{N-1} M_K \quad (\text{II.8})$$

Avec
$$M_k = \begin{bmatrix} \cos \beta_k & -i \sin \beta_k / q_k \\ -i q_k \sin \beta_k & \cos \beta_k \end{bmatrix} \quad (\text{II.9})$$

Où
$$q_k = \frac{(\varepsilon_k + n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{\varepsilon_k}$$

$$\beta_k = \frac{2\pi d_k}{\lambda} (\varepsilon_k + n_p^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

Le coefficient de réflexion de Fresnel (r_p) pour une lumière polarisée-p est:

$$r_p = \frac{(M_{11} + M_{12}q_N)q_1 - (M_{21} + M_{22}q_N)q_N}{(M_{11} + M_{12}q_N)q_1 + (M_{21} + M_{22}q_N)q_N} \quad (\text{II.11})$$

La réflectivité d'un modèle de N-couches pour la lumière polarisée-p est:

$$R_p = |r_p|^2 \quad (\text{II.12})$$

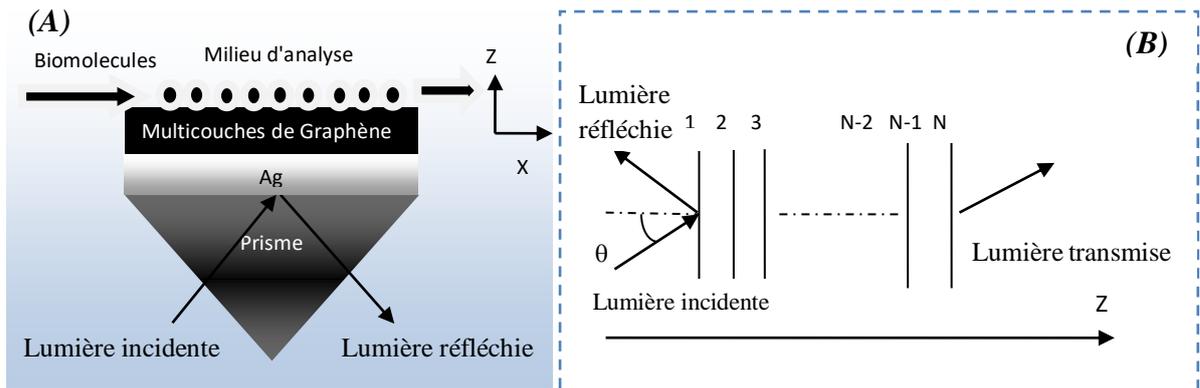


Figure. II.4. (A) Configuration du biocapteur RPS graphène-argent. (B) Schéma du modèle multicouche.

Pour une performance améliorée des biocapteurs, la sensibilité est un problème important pour son application. Elle dépend de quelques facteurs tels que la longueur d'onde de fonctionnement et les caractéristiques du matériau, y compris l'indice de réfraction de la

couche diélectrique, l'indice de réfraction du prisme, le film métallique et l'épaisseur du film, etc. Ils sont sélectionnés pour optimiser la condition de résonance [2]. La sensibilité du capteur est définie par [1]:

$$S = \left(\frac{\Delta\theta_{res}}{\Delta n} \right) \quad (\text{II.13})$$

Où la variation de l'angle de résonance est $\Delta\theta_{res}$ qui correspond à une variation de l'indice de réfraction de la couche de détection. L'angle de résonance (θ_{res}) correspond au coefficient de réflexion minimum (R_{min}) qui est déterminé à partir de la courbe $R-\theta$.

Une autre exigence importante pour le capteur RPS de haute performance est sa grande précision de détection, D_a (qui est inversement proportionnelle au FWHM). On peut noter que la précision de l'angle mesuré RPS dépend fortement de la largeur de la courbe RPS [11, 49].

II.4.2 Paramètres de conception

Les ondes évanescentes se propageant le long de l'interface sont extrêmement sensibles aux variations de l'indice de réfraction du milieu diélectrique au voisinage de la surface [55] ainsi qu'à l'épaisseur de la couche métallique et aux propriétés du matériau [56, 57]. Dans ce contexte, l'influence de plusieurs paramètres de conception: la nature et l'épaisseur des métaux, le matériau du prisme et la longueur d'onde de fonctionnement sur les performances des biocapteurs SPR résultants avant et après dépôt de la couche de graphène sont discutées. Les modèles de matériaux sont implémentés dans les codes MATLAB pour générer les résultats théoriques présentés dans ce chapitre.

II.4.2.1. Choix des métaux

Dans le secteur plasmonique, les métaux sont les matériaux les plus dispersifs. Leur permittivité électrique relative varie largement dans le domaine du visible au proche infrarouge, qui est le domaine optique le plus intéressant pour les biocapteurs RPS. Généralement, dans cet intervalle de longueur d'onde les métaux sont souvent modélisés par le modèle de Lorentz-Drude. Pour obtenir des informations pratiques sur ce modèle, la fréquence du plasma de certains métaux importants pour les dispositifs optoélectroniques est présentée au tableau II.2. Les valeurs des paramètres ajustés par ce modèle pour les métaux les plus couramment utilisés dans les biocapteurs RPS tels que l'or, l'argent et l'aluminium sont reportées dans le tableau II.3

Tableau II.2. Fréquence du plasma (exprimée en eV) de certains métaux importants pour les dispositifs optoélectroniques [58].

Metal	$\hbar\omega_p$
Ag	9.01
Au	9.03
Cu	10.83
Al	14.98
Be	18.51
Cr	10.75
Ni	15.92
Pd	9.72
Pt	9.59
Ti	7.29
W	13.22

Tableau II.3. Paramètres du modèle de Drude- Lorentz (exprimés en eV) pour certains métaux: Ag, Au, Al [58].

Parametrs	Ag	Au	Al
f_0	0.845	0.760	0.523
Γ_0	0.048	0.053	0.047
f_1	0.065	0.024	0.227
Γ_1	3.886	0.241	0.333
ω_1	0.816	0.415	0.162
f_2	0.124	0.010	0.050
Γ_2	0.452	0.345	0.312
ω_2	4.481	0.830	1.544
f_3	0.011	0.071	0.166
Γ_3	0.065	0.870	1.351
ω_3	8.185	2.969	1.808
f_4	0.840	0.601	0.030
Γ_4	0.916	2.494	3.382
ω_4	9.083	4.304	3.473
f_5	5.646	4.384	-
Γ_5	2.419	2.214	-
ω_5	20.29	13.32	-

Dans le domaine optique et proche infrarouge du spectre électromagnétique, tous les métaux pratiquement supportent les plasmons de surface. Ceci est illustré dans la figure II.5 qui montre la partie réelle de la permittivité électrique de certains métaux plasmoniques importants (l'argent, l'or et l'aluminium) en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de 400nm à 1600 nm. Comme le montre la figure II.5, cette partie réelle est négative, ce qui permet la présence des plasmons de surface. Dans le domaine de 630nm à 1550nm de longueurs d'onde qui est intéressant pour les biocapteurs RPS. Dans cette gamme de longueurs d'onde, la permittivité électrique de l'argent est très proche de celle de l'or. Pour trouver le meilleur choix de métal pour les biocapteurs RPS, il ne suffit pas de s'appuyer seulement sur la partie réelle de la permittivité électrique. Il faut aussi examiner la partie imaginaire qui est le facteur déterminant dans le choix des métaux. La figure II.6 montre la variation de la partie imaginaire en fonction de longueurs d'ondes pour les même métaux.

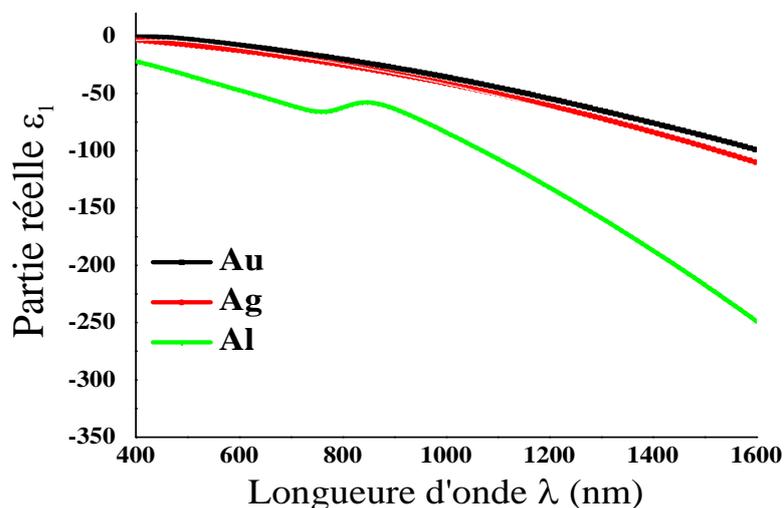


Figure. II.5. Partie réelle de la permittivité électrique de certains métaux plasmoniques importants en fonction de longueurs d'ondes de 400 à 1600 nm.

La partie imaginaire de la permittivité électrique relative des métaux est liée à la perte de propagation des plasmons de surface correspondants. Plus la partie imaginaire de permittivité électrique est petite, plus la perte de propagation des plasmons de surface résultants est faible. La perte de propagation la plus faible signifie que lorsqu'une onde optique est couplée à des plasmons de surface et résultant en une résonance plasmonique, la largeur de raie de résonance est plus étroite. Pour la détection, la largeur de raie de résonance étroite est une caractéristique très souhaitable. Comme on peut le voir sur la figure II.6, l'or et l'argent ont la plus petite partie imaginaire de la permittivité électrique relative dans la gamme de longueurs d'onde 400-1600 nm, ce qui rend ces métaux les meilleurs candidats pour les biocapteurs RPS. Notans aussi que dans l'extrémité rouge du spectre optique visible (autour de 670-780nm) qui est le plus intéressant pour les biocapteurs RPS, la partie imaginaire de la

permittivité électrique relative de l'argent est très proche de celle de l'or contrairement à l'aluminium [59].

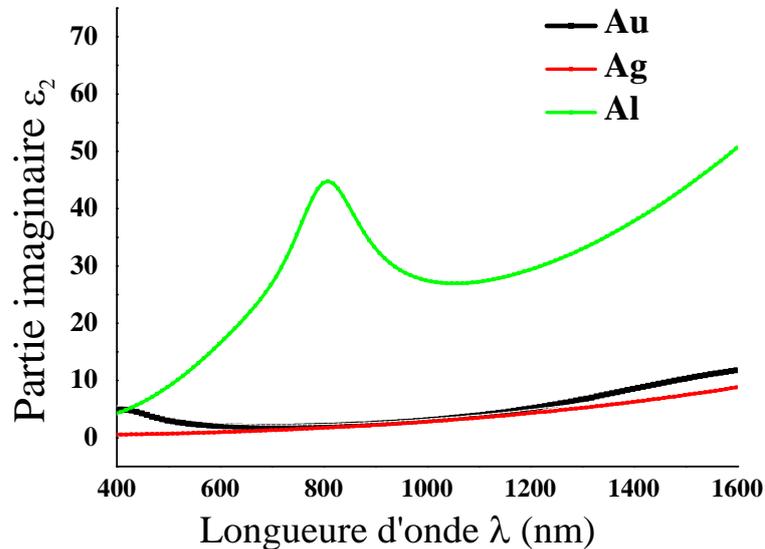


Figure.II.6. Partie imaginaire de la permittivité électrique relative de certains métaux plasmoniques importants en fonction des longueurs d'ondes (de 400-1600 nm).

L'influence du choix du film métallique sur la performance du biocapteur RPS est très important [10]. Généralement les métaux choisis pour soutenir la propagation des ondes de polaritons de plasmon de surface (PPS) à la longueur d'onde de la lumière visible sont l'or et l'argent [8, 60-62] par rapport à d'autres configurations métalliques comme l'indium qui est trop cher, le sodium est trop réactif, le cuivre et l'aluminium sont trop sensibles à l'oxydation [10]

L'or a des propriétés optiques et chimiques stables [63], il offre une meilleure sensibilité, une bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion dans les différents environnements. Cependant, leur précision de détection est mauvaise [60]. En plus de l'or, nous avons trouvé que l'argent qui a une faible valeur de la partie imaginaire de l'indice de réfraction peut également être utilisé dans les capteurs RPS car il fournira une valeur élevée d'amélioration du champ électrique à l'interface métal-analyte (permittivité d'Ag: $\epsilon = -17.81 + 0.676i$ à 632.8 nm) [64, 65]. Les substrats d'argent semblent être les plus attrayants, car le couplage des plasmons a une résonance angulaire plus nette que celle de l'or [63,66-67]. Pour comprendre le rôle du matériau de revêtement [68], nous avons pris en compte deux films minces d'or et d'argent pour couvrir la base de la configuration de Kretschmann [8, 69] et deux matériaux diélectriques avec des valeurs de 1,33 et 1,34 d'indice de réfraction (n_s). Sur la figure II.7, nous avons montré que le déplacement du plongement (dip) plasmonique est bien meilleur pour l'or, la position du dip plasmonique a été décalée de 1,84 ° par rapport à sa position d'origine au lieu de 1,2 ° dans le cas de l'argent, c.à.d. (la sensibilité de l'or est plus

grande que celle d'argent de presque 1,5 fois). D'autre part, la largeur de raie de résonance d'or est d'environ $8,26^\circ$ contre $1,28^\circ$ pour l'argent, c.à.d, la précision de détection est beaucoup mieux pour l'argent. La largeur plasmonique d'un substrat vierge dépend de la partie imaginaire de la constante diélectrique des couches minces et sa position est améliorée par l'épaisseur de la couche diélectrique [8]. Ces résultats sont résumés et présentés dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Résumé de l'analyse des performances de deux types de matériaux sur les biocapteurs en terme de décalage de l'angle de résonance et de détection de précision.

Matériaux et épaisseur (nm)	Indice de réfraction du milieu diélectrique, n_s	Angle d'incidence à forte dip, θ_{res}	Décalage de l'angle RPS, $\Delta\theta_{res}$	Précision de détection (D_a)
Or (50nm)	1.33	75.425	1.84	0.121
	1.34	77.267		
Argent (50nm)	1.33	67.818	1.2	0.781
	1.34	69.019		

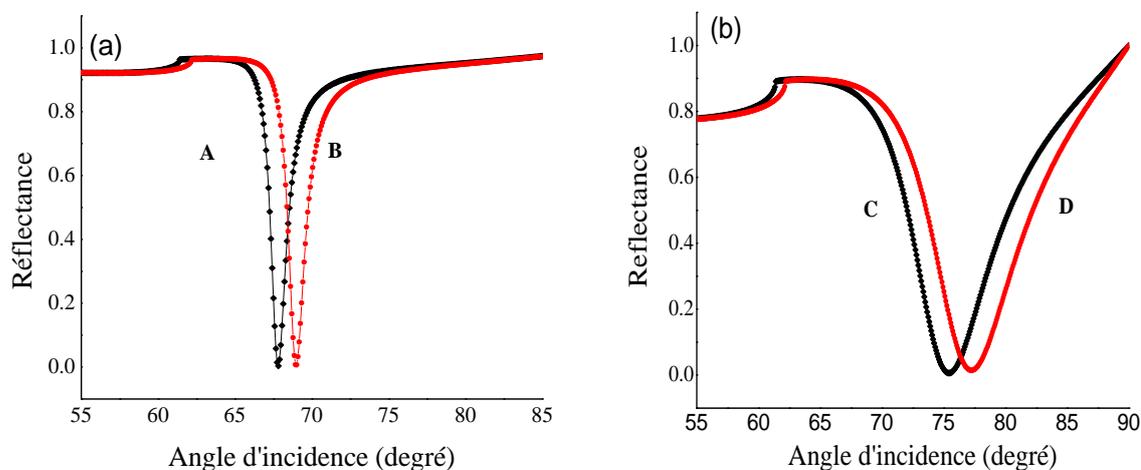


Figure.II.7. Réflexion RPS en fonction de l'angle d'incidence obtenu pour deux milieux diélectriques différents et deux types de matériaux: a) Argent, (b) Or. Les courbes A, C sont pour $n_s = 1.33$, et les courbes B, D sont pour $n_s = 1.34$.

II.5 OPTIMISATION DE LA REFLECTIVITE DU CAPTEUR RPS-GRAPHENE

Généralement, l'argent souffre d'une mauvaise stabilité chimique qui freine sa large utilisation pour la détection RPS. Une stratégie pour contourner cette limitation consiste à utiliser des couches bimétalliques argent-or [70, 71]. Alternativement, des structures

lamellaires, dans lesquelles l'argent est revêtu par des films minces d'oxyde de 5-10 nm (ITO, SnO₂) ont été utilisées et ont permis la détection sensible [72-74]. Dans une approche semblable, Locket et al [75] ont déposé une couche mince de carbone amorphe sur des substrats actifs en argent. Dans ce cas, une chimie covalente très stable résultant de la formation de liaisons C-C a été utilisée pour modifier la puce RPS. La sensibilité obtenue était cependant inférieure à celle de l'or, ce qui indique la nécessité de superposer des couches qui n'absorbent pas la lumière dans le visible, comme cela est observé pour le carbone amorphe [76]. L'utilisation de silicium amorphe carboné (a-Si_{0,63}C_{0,37}) pourrait surmonter cette limitation [73, 77], car le changement de la teneur en carbone permet d'affiner les propriétés du matériau pour obtenir un film plutôt transparent dans le visible. Ces surcouches ont également fourni la possibilité d'une nouvelle fonctionnalisation de la surface, qui peut être utilisée pour ancrer les ligands à la puce du capteur RPS. Plus récemment, le graphène a été théoriquement considéré comme un revêtement alternatif sur l'argent [78] et sur l'or [79]. Les surfaces SPR fonctionnalisées au graphène ont plusieurs avantages [13]:

- ❖ Le graphène a un rapport surface/volume très élevé qui devrait être bénéfique pour une adsorption efficace des biomolécules par rapport à l'or.
- ❖ Le graphène devrait augmenter l'adsorption des molécules organiques et biologiques car leur structure en anneau à base de carbone permet une interaction d'empilement π avec les cellules hexagonales du graphène.
- ❖ La présence de graphène au dessus de la couche d'argent permet de passiver la surface contre l'oxydation, et donc la possibilité d'utiliser de l'argent comme interface plasmon-active.
- ❖ Le contrôle du nombre de couches de graphène transférées à l'interface métallique permet de contrôler la réponse RPS et la sensibilité des mesures RPS. Cela devrait entraîner une amélioration des performances et de la sensibilité des capteurs RPS.

Une étude théorique de Wu et al montre que le graphène pouvait améliorer les performances des biocapteurs à base de RPS. Les calculs théoriques du groupe de Wu ont rapporté que les biocapteurs RPS graphène-or sont plus sensibles que les biocapteurs classiques RPS à couche mince. Il a été montré que la transmission de la lumière à $\lambda = 633$ nm à travers une monocouche de graphène est d'environ 97,7%, ce qui est lié à la constante des structures fines, α , de $\pi\alpha = 2,3\%$. Ceci implique qu'une couche de graphène (d'un atome d'épaisseur) peut absorber 2,3% de la lumière incidente et chaque couche supplémentaire de graphène absorbe la même quantité comme le montre la figure ci-dessous [13, 79, 80]:

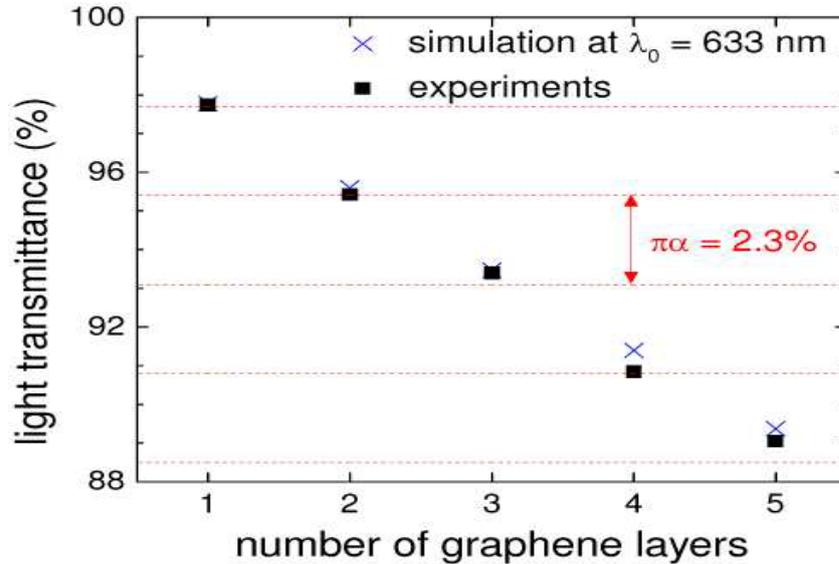


Figure.II.8. Transmittance simulée de la lumière à $\lambda_0 = 633$ nm (croix) et transmittance mesurée de la lumière blanche (carrés) en fonction du nombre de couches de graphène. Les lignes pointillées correspondent à une réduction d'intensité de $\pi\alpha = 2,3\%$ avec chaque couche ajoutée, où α est la constante de structure fine [51, 80].

II.5.1 Effet de l'épaisseur du film métallique sur le spectre RPS

L'épaisseur du métal est un paramètre très important pour la résonance Plasmon de surface. Il définit la dynamique et la forme maximale du Plasmon [7, 50]. La figure II.9 montre les résultats calculés sous la forme d'une série de courbes RPS pour une épaisseur augmentant d'argent (de 10 nm à 100 nm et un pas de 10 nm). L'épaisseur de la couche d'argent est optimisée à tel point que le dip de résonance dans la courbe RPS devient le plus net avec un minimum de réflexion proche de zéro. La meilleure valeur est 51,26 nm qui peut être extraite précisément de la courbe de réflectivité en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent (une part de la figure II.9).

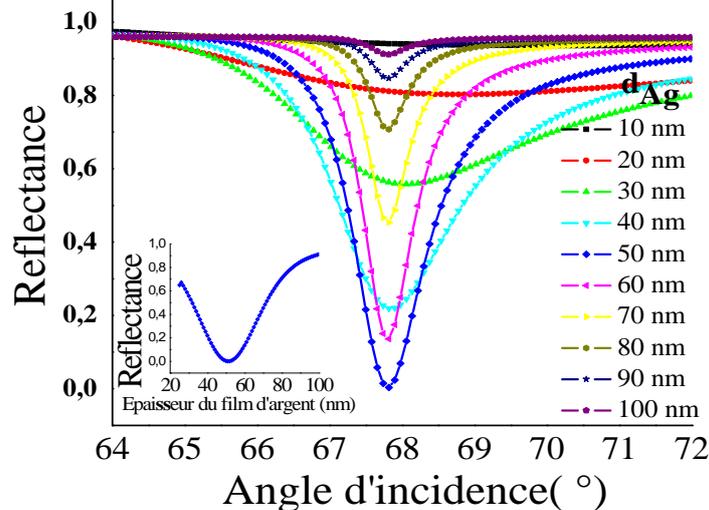


Figure. II.9.Effet d'épaisseur de la couche d'argent sur le spectre de réflexion.

Comme le montre la figure II.9, Il n'est pas nécessaire d'avoir une très grande épaisseur, le maximum est d'environ 100 nm. Au-dessus de cette épaisseur, l'onde évanescente due à la réflexion totale sur le prisme ne peut pas traverser le métal pour générer des plasmons à l'interface métal/diélectrique. Ainsi, le minimum de réflectance s'éloigne de zéro et les spectres de réflexion RPS commencent à s'élargir. Dans le cas d'un métal très mince (10-30 nm), il tend à limiter la réflexion totale sur le prisme car il n'y a pas assez de métal pour absorber l'onde incidente et faire osciller les plasmons. Pour ces petites épaisseurs, on peut voir que la réflectivité d'une part ne descend pas au minimum de zéro, et en d'autre part, la résonance est grande, ce qui réduit la sensibilité du capteur. En outre, il a été constaté que la variation de l'épaisseur du métal diminue l'amplitude du pic de résonance, ce qui signifie une réduction dans le transfert de l'énergie incidente aux plasmons de surface. L'optimisation de l'épaisseur du métal est donc importante pour travailler dans les meilleures conditions de couplage et avoir la meilleure sensibilité du capteur RPS [7, 50].

Pour étudier cet effet de l'épaisseur d'un film métallique sur le capteur RPS-graphène, nous devrions prendre en considération le nombre de couches de graphène. La figure II.10 (a) illustre que l'augmentation de nombre de couches de graphène L, entraîne un déplacement du pic de résonance, une variation de son amplitude, un changement et une modification de la largeur de ses pics qui deviennent respectivement plus larges. Pour cinq couches de graphène, les angles plasmoniques passent de 67,81° à 69,02°. Par conséquent, selon la figure II.10 (b) le changement de la position du plasmon de surface minimum varie linéairement avec le nombre de couches de graphène supplémentaires. Un résumé de cette étude est présenté dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Demi-largeur de la courbe RPS simulée, angle RPS et coefficient de réflexion minimum en fonction de nombre de couches de graphène pour une couche d'argent d'épaisseurs 51,26 nm et un film de détection d'indice de réfraction de 1,33.

<i>nombre de couches de graphène</i>	Angle d'incidence à forte dip, θ_{res}	Précision de détection, D_a	Coefficient de réflexion minimum, R_{min}
0	67.818	0.78	6.448E-04
1	68.058	0.61	3.209E-02
2	68.298	0.56	9.123E-02
3	68.539	0.52	1.548E-01
4	68.779	0.478	2.155E-01
5	69.02	0.48	2.713E-01
<i>$d_{Ag}=51.26nm, n_s=1.33, D_a=1/ FWHM$</i>			

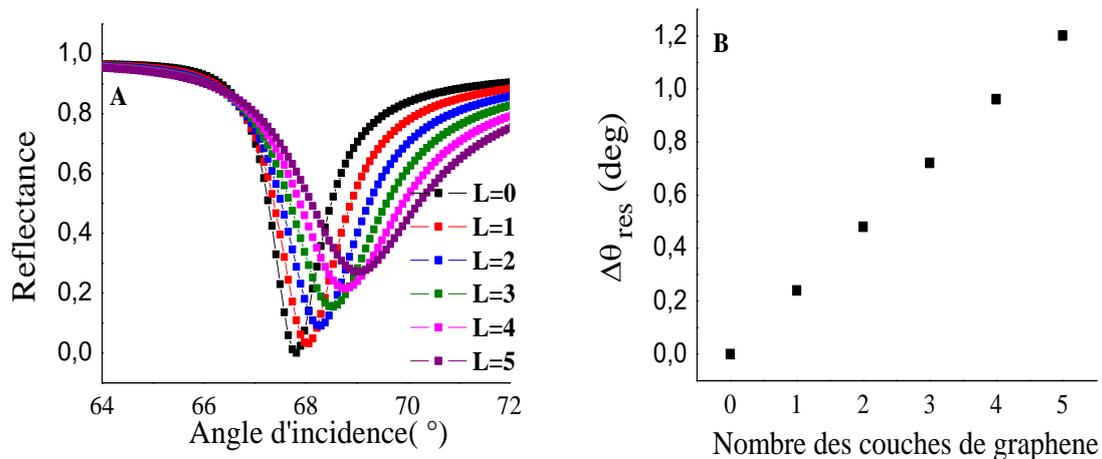


Figure. II.10.a) Réflectance RPS et (b) la variation de l'angle RPS avec l'augmentation du nombre de couches de graphène (0-5 couches), pour un film de détection d'indice de réfraction de 1.33.

En outre, on peut noter que la réduction de l'amplitude de la dip de résonance est une conséquence directe de la modification de la constante de propagation des plasmons de surface en fonction du nombre de couches de graphène. Ce dernier devient différent de la composante tangentielle du vecteur d'onde de la lumière incidente et, par conséquent, la condition de résonance n'est pas satisfaite (c'est-à-dire que les PS deviennent amorties) [10, 13, 81]. Pour minimiser cet effet, nous pouvons optimiser l'épaisseur de la couche d'argent qui diminue lorsque le nombre de couches de graphène augmente (voir le tableau II.6).

Tableau II.6. Valeurs optimisées de l'épaisseur d'argent en termes de nombre de couches de graphène pour les changements correspondants de l'angle de résonance à une réflectivité RPS nulle. L'indice de réfraction du film de détection est 1,33.

L Nombre de couches de graphène	d_{Ag} Épaisseur d'argent (nm)	θ_{res} Angle de résonance (Degré)	R_{min} Coefficient de réflexion minimum(a.u.)
0	51.26	67.817	6.4485E-004
1	47.22	68.058	6.3873E-004
2	44.23	68.298	4.2867E-004
3	41.84	68.538	2.0990E-004
4	39.85	68.778	5.8913E-005
5	38.14	69.099	5.5688E-007

L'épaisseur du film d'argent pour laquelle la réflectivité est nulle représente l'épaisseur optimale. La figure II.11 (a) illustre la variation de la réflectivité en fonction de l'épaisseur de la couche d'argent pour différents nombres de couches de graphène.

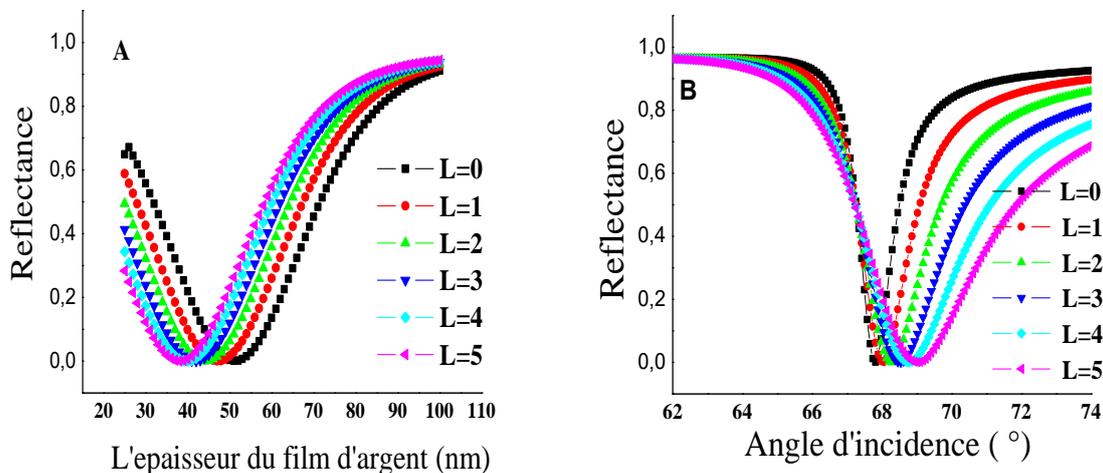


Figure. II.11. (a) Variation de réflectivité avec l'épaisseur de la couche d'argent. (b) Les spectres de réflectivité angulaire correspondant aux valeurs optimales de l'épaisseur d'argent où L varie de 1 à 5 couches.

La figure II.11 (b) montre les spectres angulaires de réflectivité correspondant à ces valeurs optimales. Notons que l'optimisation de l'épaisseur d'argent fournit un pic de résonance très profond dans la courbe de réflectivité. Les résultats de simulation sont résumés dans le tableau II.6.

II.5.1.1 L'influence du nombre des couches de graphène sur la précision de détection et la sensibilité du capteur RPS

Il est important de faire un bon choix pour le nombre maximum de couches de graphène, qui doit être fixé pour la haute performance du biocapteur. Ce nombre fixe doit être pris afin de donner une amélioration élevée de sensibilité et une haute précision de détection.

Sur la figure II.12 (a), l'amélioration de la sensibilité en fonction du couches de graphène L après l'absorption de biomolécules est tracée, en supposant le même changement d'indice de réfraction $\Delta n = 0,005$. On constate que l'ajout des couches de graphène permet une augmentation en sensibilité. La valeur d'amélioration de la sensibilité peut être de 1,4% pour le biocapteur en graphène monocouche, et 3,1% pour $L = 2$, 4,5% ($L = 3$), 6,1% ($L = 4$) et 9,3% ($L = 5$). Le graphène est un bon absorbant des biomolécules, ce qui signifié donc l'augmentation de la sensibilité [10]. La figure II.12 (b) montre l'effet d'ajout des couches de graphène sur la précision de détection. Nous pouvons voir que l'augmentation du nombre (ou de l'épaisseur) de couches de graphène entraîne une réduction de la précision de détection de 0.818 à 0.221degré^{-1} . La raison de cette diminution est la largeur de la courbe, due à l'extension amortie du champ PS dans la couche de graphène, due à l'amortissement de

l'absorption du plasmon de surface à l'interface argent / graphène, qui est également dû aux propriétés optiques du graphène (partie imaginaire de l'indice de réfraction non nul) [10, 13, 51]. Enfin, il est clair que l'utilisation de graphène comme couche protectrice dans la configuration de Kretschmann à base d'argent devient importante si le nombre de ces couches diminue. Le travail suivant traitera le cas d'une monocouche de graphène sur un mince film d'argent.

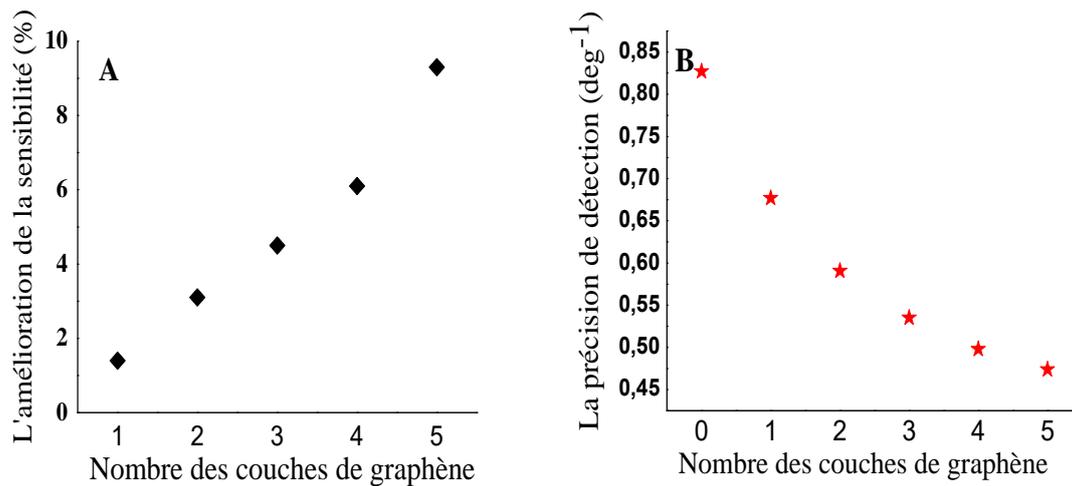


Figure. II.12. (a) Variation de l'amélioration de la sensibilité et (b) la précision de détection par rapport au nombre de couches de graphène (1 à 5 couches).

Pour le capteur RPS avec monocouche de graphène, nous avons théoriquement démontré que l'indice de réfraction du film sensible a une influence importante sur les spectres de réflexion et la précision de détection, car tout changement dans les propriétés du milieu diélectrique est déterminé par les ondes évanescentes [5]. La figure II.13 montre que lorsque l'indice de réfraction de l'échantillon n_s varie par un pas 0.04 RIU (de 1.33 à 1.37), la largeur à mi-hauteur du pic de résonance augmente de 1,7881 à 2,3642 degré. Cette augmentation entraîne des difficultés dans la mesure de θ_{SPR} [10, 51] et donc une diminution de la précision de détection de la mesure de l'indice de réfraction, comme représenté sur la Figure II.14. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par P. K. Maharana *et al.* (2013) [52] pour une longueur d'onde 633 nm. Comme on peut le voir, ils sont en bon accord avec le même changement en indice de réfraction de la couche de détection.

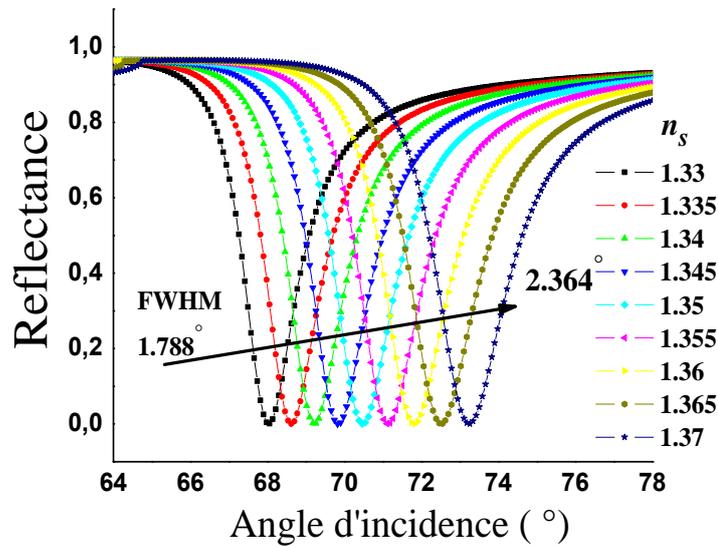


Figure. II.13. Spectres de réflexion RPS pour un graphène monocouche en fonction de l'angle d'incidence avec différentes valeurs de l'indice de réfraction du milieu de détection.

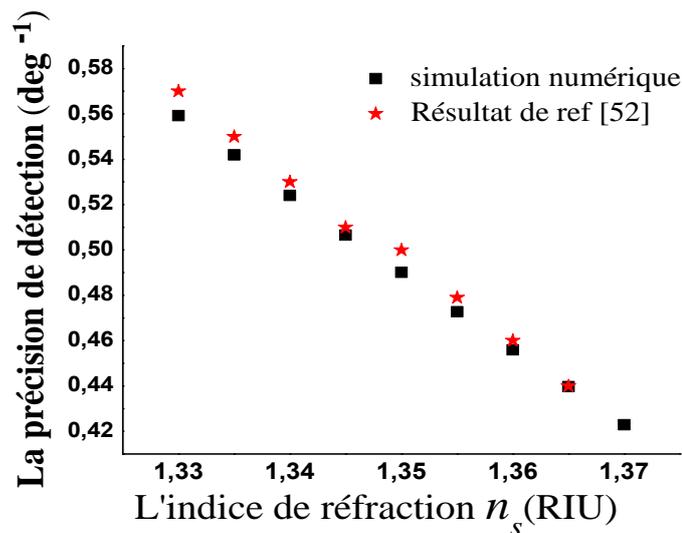


Figure. II.14. Variation de la précision de détection avec l'indice de réfraction de la couche de détection pour le graphène monocouche à deux longueurs d'onde (632,8 nm dans notre étude et 633 nm dans Réf [52]) pour faire la comparaison entre eux.

II.5.2 Influence des matériaux de prisme sur la réponse spectrale d'un capteur RPS

II.5.2.1 sans couche de graphène

II.5.2.1.1 Pour le verre de silice

Le couplage des plasmons de surface avec l'onde incidente se fait grâce au prisme qui définit la plage d'indice de réfraction mesurable du milieu diélectrique qui doit être toujours

inférieur à l'indice de réfraction du prisme. Ainsi, le prisme *BK7* permet de mesurer jusqu'à un indice de diélectrique approximante 1.4 contre 1.55 pour du *SF10* [82].

L'équation suivante permet de calculer les indices de réfraction pour chaque longueur d'onde comprise entre 365 nm et 2325 nm avec une précision d'environ de $\pm 5.10^{-6}$ [83] comme illustre la figure II.15. Dans cette formule, n_p représente l'indice de réfraction du verre, λ la longueur d'onde en μm , A_i et B_i sont les coefficients de Sellmeier (voir tableau).

$$n_p^2(\lambda) = 1 + \frac{A_1 * \lambda^2}{\lambda^2 - B_1} + \frac{A_2 * \lambda^2}{\lambda^2 - B_2} + \frac{A_3 * \lambda^2}{\lambda^2 - B_3} \quad (\text{II.14})$$

Tableau II.7. Variation des constantes caractérisants les indices de réfraction en fonction de la nature du verre optique [83]

Verre	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃
BK7	1.03961212	0.231792344	1.01046945	0.0060007	0.0200179	1.03560653E2
SF10	1.61625977	0.25922933	1.07762317	0.0127535	0.05819840	1.16607680E2
SF11	1.73848403	0.31116897	1.17490871	0.0136069	0.0615965	1.21922711E2

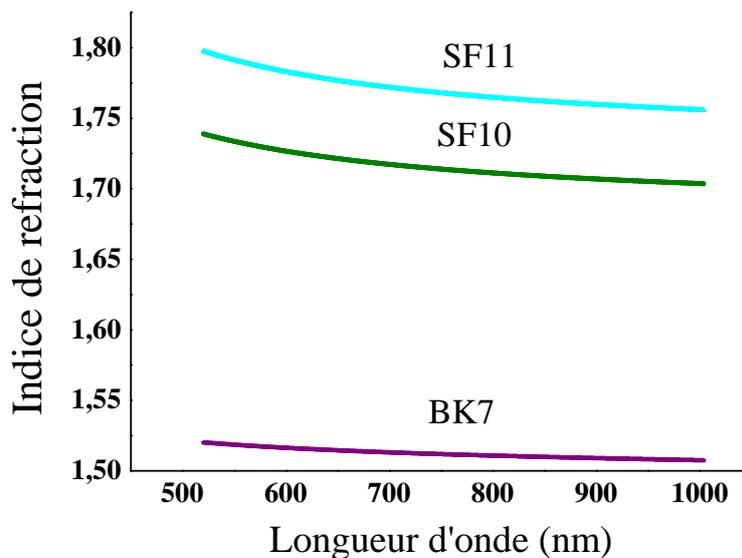


Figure. II.15. Indice de réfraction effectif des différents prismes *BK7*, *SF10* et *SF11* en fonction de la longueur d'onde.

Dans ce chapitre, nous démontrons théoriquement que l'indice de réfraction du prisme utilisé a une influence significative sur la sensibilité de notre capteur à base de résonance Plasmon de surface. Les analyses ont été réalisées en utilisant trois prismes d'indices de réfraction différents : *BK7*, *SF10*, et *SF11* à 632.8nm. La figure II.16 montre les courbes de réflexion RPS pour chaque valeur n_p et pour le même milieu diélectrique $n_s=1.33$. Pour *SF11*, et la plus grande valeur considérée, la résonance a été obtenue à un angle de $\theta_{sp} = 52.603^\circ$, Pour *SF10*, $\theta_{sp} = 54.685^\circ$ et pour *BK7*, $\theta_{sp} = 67.818^\circ$. On peut observer que l'angle de résonance pour le même matériau diélectrique change avec le changement du matériau du

prisme. Une autre caractéristique observable était l'augmentation de la FWHM des spectres RPS avec les différentes valeurs n_p . Les valeurs trouvés de FWHM sont 0.673° , 0.721° et 1.282° , respectivement.

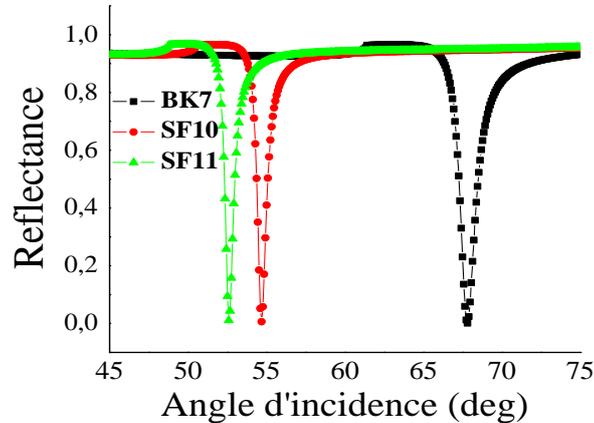


Figure. II.16. Courbes de réflexion RPS en fonction de l'angle d'incidence obtenues en utilisant trois matériaux différents de prisme.

Par conséquent, et à partir de la figure II.17, le prisme ayant un indice de réfraction inférieur (*BK7*) confère un capteur avec une sensibilité plus élevée dans la détection de la variation de l'indice de réfraction de l'échantillon. Nous attribuons cet effet au fait qu'un prisme à faible indice de réfraction augmentera la distance de couplage entre les plasmons de surface et le milieu étudié [2, 84].

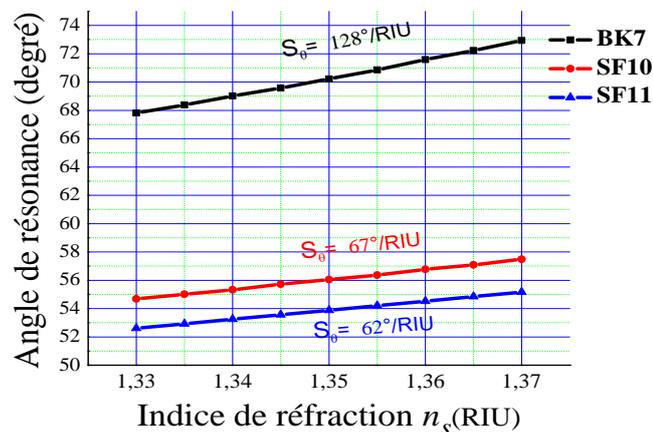


Figure. II.17. Variation des angles de résonance par rapport à l'indice de réfraction de la couche de détection pour trois matériaux de prisme différents.

II.5.2.1.2 Pour le verre de chalcogénure

Les mesures RPS avec un prisme à base de silice “ $n < 2$ ” ne permet pas une détection précise dans la région infrarouge (IR), ce qui nécessite de l'attention en raison de ses nombreuses applications environnementales et de sécurité. Comme en régime IR proche, RPS

offre haute profondeur de sonde et une détermination plus précise des pics RPS, par conséquent, il est important de réaliser un capteur RPS pour le régime IR. À ce raison, le verre de chalcogénure (avec un indice de réfraction très élevé “ $n > 2$ ”) est un candidat potentiel pour la conception d'un capteur SPR en visible et proche IR en raison de sa grande fenêtre de fonctionnement. Les verres de chalcogénure basés sur les éléments de chalcogène du groupe VI (soufre, sélénium et tellure) ont suscité un intérêt considérable au cours de la dernière décennie en raison de leur comportement transparent sur une large gamme de longueurs d'onde [10, 13, 85], et ont une meilleure stabilité thermique et réactivité chimique [52, 86]. Le verre de chalcogénure particulier choisi comme exemple ici a la composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ qui est connue comme 2S2G [59, 87] La dépendance de l'indice de réfraction du prisme en verre de chalcogénure par la longueur d'onde est donnée par la relation suivante [10]:

$$n_p(\lambda) = 2.24047 + \frac{2.693 \cdot 10^{-2}}{\lambda^2} + \frac{8.08 \cdot 10^{-3}}{\lambda^4} \quad (\text{II.15})$$

Pour illustrer l'influence du prisme 2S2G sur la performance du biocapteur RPS résultant, une étude théorique comparative entre les matériaux de prisme BK7 et 2S2G est réalisée.

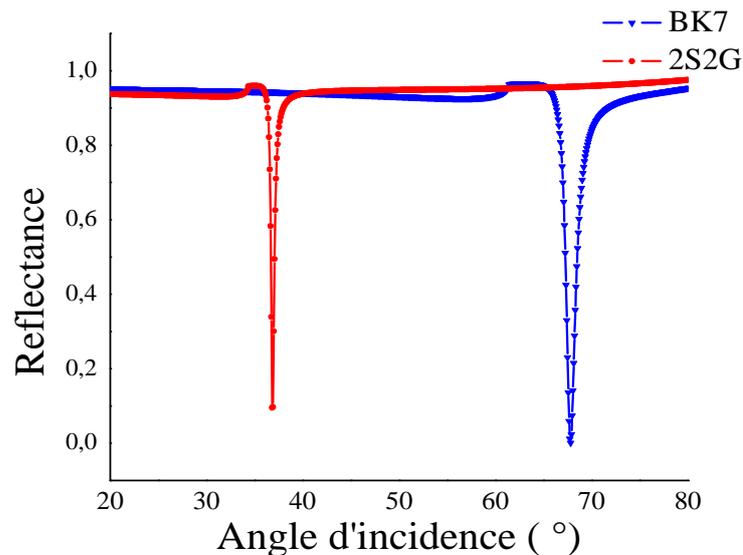


Figure. II.18. Réflectance en fonction de l'angle d'incidence pour le chalcogénure et le BK7

La figure. II.18 montrent que la largeur à mi hauteur du pic de résonance est presque $0,4^\circ$ pour un prisme en 2S2G au lieu de $1,28^\circ$ dans le cas de BK7. Ceci indique que pour une longueur d'onde donnée et un milieu diélectrique détecté, l'utilisation d'un prisme avec un indice de réfraction plus élevé donne une largeur de pic de résonance plus étroite. Par conséquent, la résonance plasmon de surface se produit dans ce cas sur un intervalle plus étroit de l'angle d'incidence. Il est également facile de remarquer à partir de la figure II.18 que la résonance est environ $36,82^\circ$ pour 2S2G au lieu de $67,81^\circ$ pour BK7, donc l'angle inférieur de résonance est trouvé pour le prisme avec indice de réfraction plus élevé.

II.5.2.2 avec couche de graphène

Les résultats précédents (section II.4.1) ont montré que l'optimisation de l'épaisseur de la couche d'argent en termes de nombre de couches de graphène donne des pics de résonance très profonds, mais elle ne peut pas améliorer la précision de détection. Pour surmonter ce problème, nous utilisons un prisme avec un indice de réfraction élevé [81] comme le prisme de chalcogénure ($n_{2S2G} = 2.358$ pour $\lambda = 632.8$) [10, 87]. La figure II.19 (a) montre les spectres de réflectivité angulaire correspondant aux valeurs optimales d'épaisseur d'argent dans le biocapteur RPS, nous pouvons voir que l'indice de réfraction élevé du verre 2S2G améliore la profondeur et la largeur des courbes de réflectivité. De plus, par rapport au biocapteur RPS à base de prisme BK7, nous pouvons observer que lorsque le nombre de couches de graphène augmente jusqu'à cinq couches, la largeur à mi hauteur du pic de résonance augmente de 0.48° (1.2°) à 2.16° (4.5°) comme illustre la figure II.19 (b), Ceci indique que la configuration de capteur RPS à base du prisme 2S2G a une meilleure précision et une meilleure résolution.

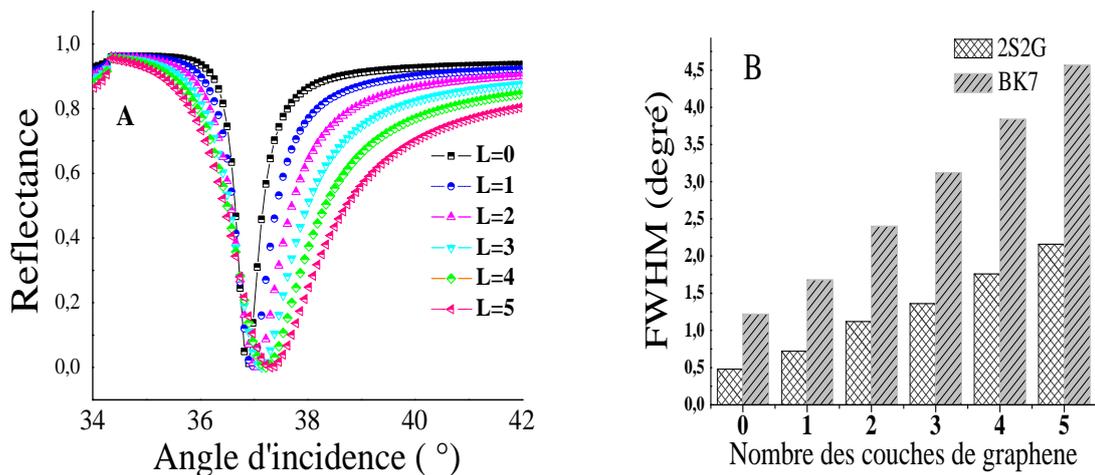


Figure. II.19.(a) Spectres de réflectivité angulaire correspondant aux valeurs optimales d'épaisseur d'argent dans le biocapteur RPS basé sur le prisme de chalcogénure (b) Largeur à mi hauteur du pic de résonance en fonction du nombre de couches de graphène pour le prisme BK7 et 2S2G.

Pour le capteur SPR contenant une monocouche de graphène, nous avons théoriquement démontré que l'indice de réfraction du film de détection a une influence importante sur la performance de notre capteur en termes de précision de détection et de sensibilité pour deux prismes différents.

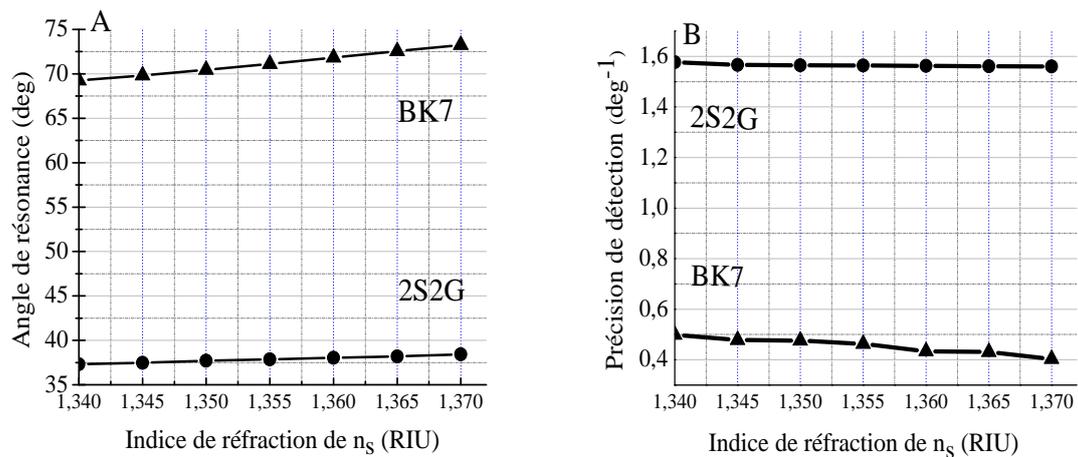


Figure. II.20. (a) Variation de l'angle de résonance et (b) la précision de détection avec l'indice de réfraction de la couche de détection pour le graphène monocouche et deux prismes différents.

La figure II.20 (a) montre que lorsque l'indice de réfraction de l'échantillon change de 0,03 RIU (de 1,34 à 1,37), le courbe θ - n_s pour le prisme en BK7 donne une pente plus raide que pour celui en 2S2G, où la sensibilité angulaire est de $133^\circ/\text{RIU}$ au lieu de $37^\circ/\text{RIU}$ pour le verre 2S2G. Par conséquent, le prisme en BK7 donne au capteur une sensibilité plus élevée dans la détection de la variation de l'indice de réfraction de l'échantillon. D'autre part, et à travers la figure II.20 (b), on peut voir que pour le même changement dans la valeur n_s , la configuration de capteur RPS avec un prisme en 2S2G a une meilleure précision que dans le cas d'un prisme en BK7, et augmente de manière significative (jusqu'à 3 fois).

II.5.3 Influence de la longueur d'onde

Pour évaluer l'influence de la longueur d'onde de fonctionnement sur la performance du biocapteur RPS, Nous étudions théoriquement notre système à deux longueurs d'onde: 600nm et 800nm pour faire une comparaison avec et sans couches de graphène. La figure II.21 montre que la largeur à mi-hauteur du pic de résonance à la longueur d'onde 800 nm est d'environ $1,44^\circ$ ($1,921^\circ$ après l'addition d'une couche de graphène) alors qu'elle est d'environ $3,76^\circ$ ($4,885^\circ$) à la longueur d'onde de 600nm. Ceci indique qu'en choisissant une longueur d'onde de fonctionnement plus longue, la largeur devient plus étroite. Cela peut être physiquement compris en rappelant que la largeur est étroitement liée à la perte de la propagation des PS résultant de l'amortissement ohmique dans le métal qui est reflété dans sa partie imaginaire de la permittivité électrique relative étant non nulle [59], et est plus grande à la longueur d'onde de 800 nm par rapport à la longueur d'onde de 600 nm. En outre, on observe que l'angle de résonance passe de $71,10^\circ$ ($71,42^\circ$) à 600 nm à $66,13^\circ$ ($66,29^\circ$) à 800 nm, ce qui prouve le décalage vers le bleu de la courbe RPS à longueur d'onde plus élevée. Notons que les valeurs données entre parenthèses sont pour le capteur RPS avec une

monocouche de graphène et les paramètres qui sont sans parenthèses sont pour le capteur conventionnel.

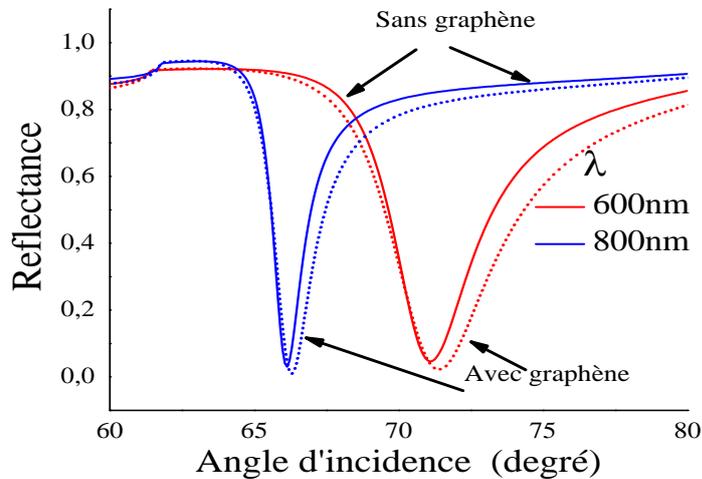


Figure. II.21. Réflectivité angulaire pour deux ensembles de paramètres λ_{600} , λ_{800} . Pour une couche de graphène (courbe en pointillées) et sans couche (courbe solide).

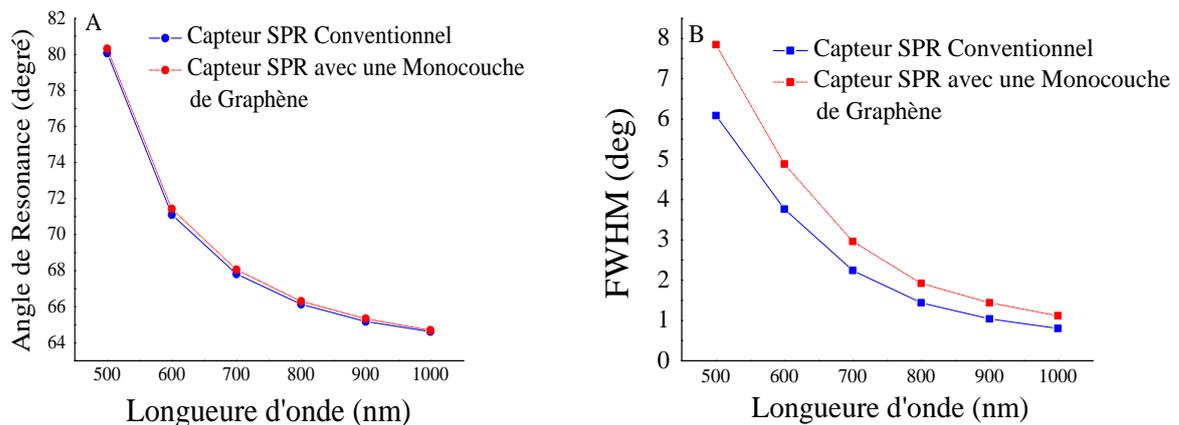


Figure. II.22. prédictions numériques pour l'angle de résonance (a) et la largeur à mi-hauteur du pic de résonance (b) en fonction de la longueur d'onde de fonctionnement avec la couche de graphène (courbe en pointillées) et sans cette couche (courbe solide).

Afin d'expliquer l'effet de la longueur d'onde sur les performances de notre détecteur, la figure. II.22 (a) montre la variation de l'angle de résonance sur une large gamme de longueurs d'onde de 500 à 1000 nm avec et sans couche de graphène. Le décalage de l'angle de résonance diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde de 80,07° (80,31°) à 64,615° (64,695°). La même observation sur la figure II.22(b) pour la largeur à mi-hauteur du pic de résonance, qui diminue également de 6,086° (7,847 °) à 0,801° (1,21°).

À partir des figures (II.21 et II.22), nous pouvons observer que le capteur RPS avec la configuration de Kretschmann à base d'une monocouche de graphène (courbe en pointillés) montre une sensibilité angulaire améliorée par rapport au capteur classique (courbe solide) pour une large gamme de longueur d'onde de fonctionnement. En outre, notre capteur proposé

est moins efficace en termes de précision de détection par rapport au dernier sur la même gamme de λ . Le capteur proposé augmente la sensibilité dans le domaine du visible par rapport à l'infrarouge.

Pour une monocouche de graphène, la performance globale du capteur proposé est quantifiée en termes de sensibilité et de précision de détection, avec un changement de l'indice de réfraction de 0,04 RIU (1,33-1,37) à trois longueurs d'onde différentes: 600 nm, 760 nm et 850nm. Les résultats numériques sont résumés dans le tableau II.8.

La diminution observée dans la précision de détection de l'indice de réfraction du milieu diélectrique n_s est due à l'augmentation de la largeur de la courbe RPS, mais ce coefficient peut être amélioré en augmentant la longueur d'onde.

Tableau II.8. Variation de la sensibilité et de la précision de détection par rapport aux indices de réfraction de la couche de détection à trois longueurs d'onde différentes (600 nm, 760 nm et 850 nm) pour monocouche de graphène.

Matériau de prisme	n_s (RIU)	Résonance d'angle (degré)			Précision de détection (degré ⁻¹)		
		Longueur d'onde λ (nm) (Vis-IR)					
		600	760	850	600	760	850
BK7	1.33	71.421	66.937	65.736	0.204	0.4306	0.624
	1.34	72.863	68.058	66.777	0.192	0.4027	0.567
	1.35	74.384	69.179	67.898	0.181	0.3783	0.542
	1.36	76.066	70.38	69.019	0.173	0.3567	0.505
	1.37	77.988	71.662	70.22	0.160	0.3286	0.475
$d_{Ag}=47.22nm, L=1$							

II.6 CAPTEURS RPS A BASE DE GRAPHENE

Le revêtement de surfaces d'or et d'argent par le graphène donne une fonctionnalisation atomiquement mince pour les capteurs plasmoniques. Le capteur fabriqué fournit une configuration unique pour étudier l'adsorption des molécules organiques sur la surface du graphène. Une bonne compréhension de l'adsorption des molécules organiques de la solution aqueuse sur les matériaux de carbone a une importance significative pour un large éventail d'applications telles que l'analyse de l'eau potable, le traitement des eaux usées et l'industrie pharmaceutique. Le carbone actif est le matériau le plus couramment utilisé pour ces types d'applications. En raison de sa grande surface, les matériaux à base de graphène pourraient être utilisés pour des applications similaires. En raison de la nature évanescence du champ électrique des plasmons de surface, les capteurs RPS fournissent des informations spécifiques à la surface [34].

II.7 OPTIMISATION PAR ALGORITHME GENETIQUE (AGS) DE LA REFLECTIVITE DU CAPTEUR RPS-GRAPHENE

Des expressions analytiques développées peuvent être exploitées pour formuler les fonctions objectives à optimiser en utilisant les techniques métaheuristiques les plus connues sous le nom d'approche algorithmique génétique [88]. Les AG_s étudient des processus basés sur les lois de sélection naturelle et de la génétique, à partir de la théorie darwinienne de la survie du plus apte. Ils utilisent des règles de transition probabilistes au lieu de règles déterministes. Les AG_s sont des algorithmes stochastiques itératifs qui fonctionnent sur des groupes de points codifiés sur une population initiale. La population de solutions potentielles est représentée par des individus ou des chromosomes (parents) qui évoluent à travers des itérations successives appelées générations. L'individu le plus apte survit une génération et génère une progéniture, qui est évaluée par la qualité de sa fonction de fitness et d'une manière similaire à celle de ses parents. C'est le dernier individu, qui pourrait être plus fort. Afin de permettre à une population de solutions de converger vers des solutions optimales, nous suivons les étapes du processus d'itération basées sur le triangle génétique: reproduction, évaluation et sélection [89-97]. Dans ce travail, nous rechercherons la meilleure valeur de l'angle de résonance et l'épaisseur de la couche d'argent, ce qui donnera la fonction optimale de réflexion. Les différentes étapes de la mise en œuvre de cette méthodologie sont résumées et clarifiées dans l'annexe B.

L'approche basée sur AG peut être appropriée pour étudier et optimiser le capteur RPS (configuration kretschmann à base du graphène) en optimisant la minimisation de la réflexion R. Typiquement, sur la base d'une méthode matrice de transfert (TMM), la fonction objective peut être exprimée par l'équation suivante:

$$Fitness(X) = R$$

Où X désigne la conception physique et le vecteur géométrique est présenté par: $X = (\theta_{inc}, d_{Ag})$. Évidemment, un problème d'optimisation global basé sur une procédure mono-objectif est principalement illustré par une solution candidate dans un espace de recherche bien défini et un ensemble de contraintes à respecter [88]. Ces contraintes peuvent être données dans notre cas par la condition suivante:

- $x \in [x_{imin}, x_{imax}]$, $x_i \in X$ (chaque variable de conception doit être confinée dans une gamme donnée). Dans ce cadre, les intervalles d'angle d'incidence θ_{inc} et d'épaisseur de la couche métallique d_{Ag} sont [10 90] (degré) et [30 100] (nm) respectivement.

Pour lequel une stabilisation rapide de la fonction objective peut être atteinte lorsque l'erreur estimée est extrêmement faible. Après avoir effectué la procédure d'optimisation, nous pouvons remarquer la capacité remarquable de l'optimisation basée sur AG proposée pour atteindre l'optimum global qui est représenté sur la figure. II.23. Dans ce contexte, cette figure montre l'évolution de la fonction d'adaptation, Fitness (X), par rapport au nombre de générations, où il est évident qu'une stabilisation rapide de la fonction objectif est obtenue après 51 itérations.

La convergence de l'AG pour une réflectivité optimale est représentée par les meilleurs paramètres trouvés dans le Tableau II.9. Le choix d'une population de petite taille conduit à une résolution rapide, même avec un nombre important d'évaluations de la fonction d'adaptation et ne soit pas coûteux en termes de temps. Par conséquent, aucun changement de l'épaisseur de métal ou de l'angle de résonance après cette valeur de taille n'était perceptible. Les résultats obtenus en considérant ces paramètres sont résumés dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Résumé des résultats de l'application AG

Taille de la population	20
Nombre de générations	51
Méthode utilisée dans la sélection	Roulette (RWS)
probabilités de croisement P_c	0.8
Probabilité de mutation p_m	0.01
Coefficient de réflexion minimum optimal R_{min} (a.u.)	4.3591E-10
Angle de résonance optimisé θ_{res} (degré)	67.927
Épaisseur d'argent optimisée d_{Ag} (nm)	48.404
Temps d'exécution (s)	≈ 0.732634

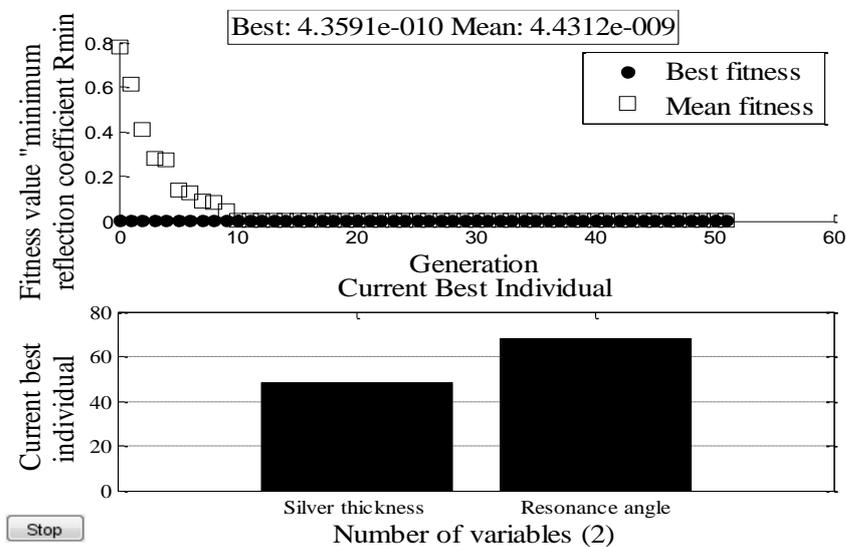


Figure. II.23. Meilleurs tracés de fitness pour la minimisation de la fonction de réflexion. Les graphiques montrent les résultats de Table II.9.

II.8 CONCLUSION

L'influence des paramètres géométriques et optiques caractéristiques de la configuration Kretschmann sur les performances des biocapteurs RPS résultants avant et après dépôt de la couche de graphène est discutée dans ce chapitre. Nous nous sommes intéressés, dans la

première partie à l'optimisation de l'épaisseur de la couche d'argent en fonction du nombre des couches de graphène qui permet l'obtention d'un pic de résonance étroit, mais elle ne peut pas améliorer la précision de la détection. Pour surmonter ce problème, nous utilisons un prisme à indice de réfraction élevé. Dans la deuxième partie, nous avons constaté que l'utilisation de graphène comme couche protectrice d'argent devient importante si le nombre de couches diminue. Pour cela, nous nous sommes concentrés sur le cas d'un graphène monocouche sur un film mince d'argent utilisé dans l'implémentation d'algorithme génétique (AG) pour d'obtenir une réflectivité optimale. Les modèles de matériaux sont implémentés dans les codes MATLAB pour générer les résultats théoriques présentés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Verma, B. D. Gupta, and R. Jha, "Sensitivity enhancement of a surface plasmon resonance based biomolecules sensor using graphene and silicon layers," *Sens. Actuators. B* 160, 623–631(2011).
- [2] G. Gupta and J. Kondoh, "Tuning and sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensor," *Sens. Actuators. B* 122, 381–388(2007).
- [3] T. Akimoto, S. Sasaki, K. Ikebukuro and T. Karube, "Effect of incident angle of light on sensitivity and detection limit for layers of antibody with surface plasmon resonance spectroscopy," *Biosens. Bioelectron*, 15(7), 355–362 (2000).
- [4] M. S. Islam, A. Z. Kouzani, X. J. Dai, W. P. Michalski and H. Gholamhosseini, , "Comparison of Performance Parameters for Conventional and Localized Surface Plasmon Resonance Graphene Biosensors," *International Conference of the IEEE EMBS Boston, Massachusetts USA (IEEE, 2011)*, pp.1851-1854.
- [5] S. K. Özdemir, and G. Turhan-Sayan. 'Temperature Effects on Surface Plasmon Resonance: Design Considerations for an Optical Temperature Sensor,' *J. Lightwave Technol.*, 21(3), 805-814 (2003).
- [6] R. M. Wohlhueter, K. Parekh, V. Udhayakumar, S. Fang and A. A. Lal. 'Analysis of binding of monoclonal antibody to a malarial peptide by surface plasmon resonance biosensor and integrated rate equation,' *J. Immunol.* 153(1), 181–189(1994).
- [7] P. Lecaruyer, M. Canva and J. Rolland. 'Metallic film optimization in a surface plasmon resonance biosensor by the extended Rouard method,' *Appl. Opt.* 46(12), 2361-2369(2007)
- [8] M. S. Islam, A. Z. Kouzani, X. J. Dai and W. P. Michalski. 'Investigation of the effects of design parameters on sensitivity of surface plasmon resonance biosensors,' *Biomed. Signal Process. Control* 6(2), 147-156(2010).
- [9] R. J. Green, R. A. Frazier, K. M. Shakeshe, M. C. Davies, C. J. Roberts and S. J. B Tandler. 'Surface plasmon resonance analysis of dynamic biological interactions with biomaterials,' *Biomaterials* 21(18), 1823-1835(2000).

- [10] P. K. Maharana and R. Jha. 'Chalcogenide prism and graphene multilayer based surface plasmon resonance affinity biosensor for high performance,' *Sens.Actuators B* 169, 161–166(2012).
- [11] S. Bharadwaj, P. K. Maharana, R. Das and R. Jha. 'Effect of chalcogenide glass and plasmonic metal on electric field enhancement in surface plasmon resonance sensor,' *International Conference on Fibre Optics and Photonics, 2012 OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2012)*, paper TPO.19.
- [12] B. D. Gupta and A. K. Sharma. 'Sensitivity evaluation of a multi-layered surface plasmon resonance-based fiber optic sensor: a theoretical study,' *Sens. Actuators B* 107(1), 40–46(2005).
- [13] S. Szunerits, N. Maalouli, E. Wijaya, J. P. Vilcot, R. Boukherroub. 'Recent advances in the development of graphene-based surface plasmon resonance (SPR) interfaces,' *Anal. Bioanal. Chem.*405(5), 1435–1443(2013).
- [14] S. A. Zynio, A. V. Samoylov, E. R. Surovtseva, V. M. Mirsky and Y. M. Shirshov. 'Bimetallic layers Increase Sensitivity of Affinity Sensors Based on Surface Plasmon Resonance,' *Sensors* 2(2), 62-70(2002).
- [15] S. Szunerits, Caste, I.X., R. Boukherroub. 'Surface Plasmon Resonance Investigation of Silver and Gold Films Coated with Thin Indium Tin Oxide Layers: Influence on Stability and Sensitivity' *J. Phys. Chem. C*, 112 (40),15813–15817(2008).
- [16] M. Manesse, R. Sanjines, V. Stambouli, R. Boukherroub, S. Szunerits. 'Preparation and characterization of antimony-doped SnO₂ thin films on gold and silver substrates for electrochemical and surface Plasmon resonance studies' *Electrochem. Commun*, 10, 1041–1043(2008).
- [17] M. Manesse, R. Sanjines, V. Stambouli, R. Boukherroub, S. Szunerits. *Langmuir*, 25, 8036–8041(2009).
- [18] M. R. Lockett, S. C. Weibel, M. F. Philips, M. R. Shortreed, B. Sun, R. M. Corn, R. J. Hamers, F. Cerrina, L. M. Smith. 'Carbon-on-Metal Films for Surface Plasmon Resonance Detection of DNA Arrays' *J. Am. Chem. Soc.*,130 (27), pp 8611–8613(2008)
- [19] L. Touahir, J. Niedziółka-Jönsson, E. Galopin, E., R. Boukherroub, Gouget-Laemme, A.C., Solomon, I., Petukhov, M., Chazalviel, J.N., Ozanam, F., Szunerits, S. 'Surface plasmon resonance on gold and silver films coated with thin layers of amorphous silicon-carbon alloys' *Langmuir* 26(8):6058-65(2010).
- [20] L. Touahir, A. T. A. Jenkins, R. Boukherroub, A. C. Gouget-Laemmel, J-N. Chazalviel, J. Peretti, F. Ozanam., Szunerits, 'Surface Plasmon-Enhanced Fluorescence Spectroscopy on Silver Based SPR Substrates' *S. J. Phys. Chem. C*, 114 (51), 22582–22589(2010).
- [21] J. N. Dash, R. Jha. 'On the Performance of Graphene-Based D-Shaped Photonic Crystal Fibre Biosensor Using Surface Plasmon Resonance. *Plasmonics*' 10, 1123–1131(2015).

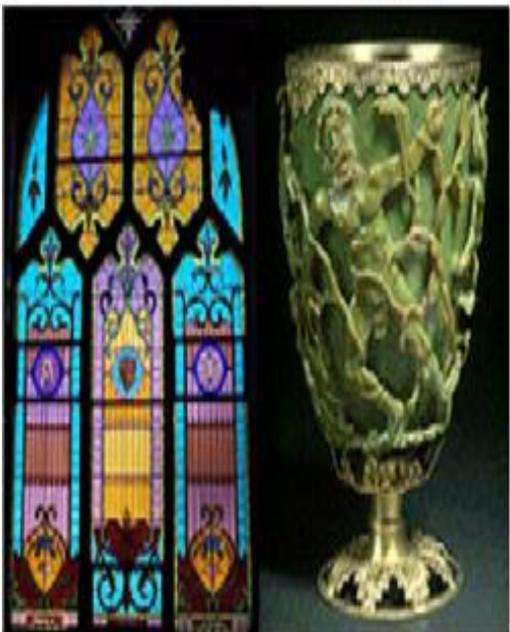
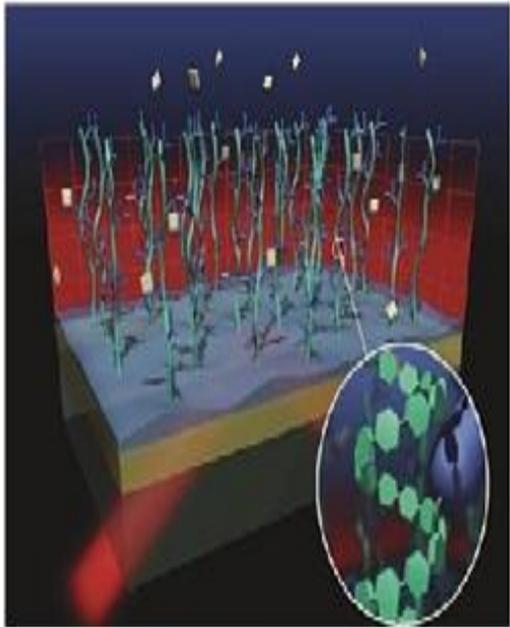
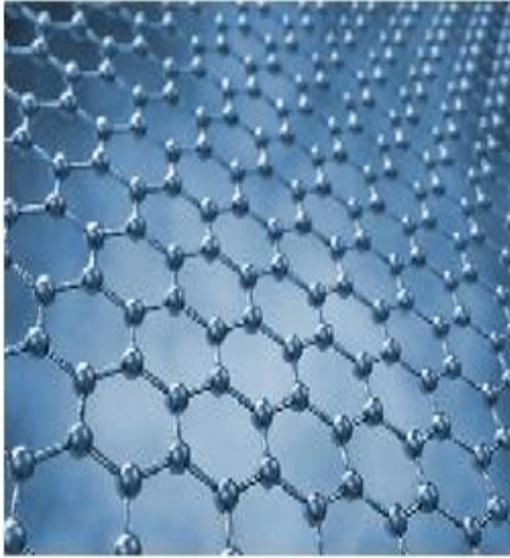
- [22] S. H. Choi, Y. L. Kim and K. M. Byun. 'Graphene-on-silver substrates for sensitive surface plasmon resonance imaging biosensors,' *Opt. Express*, 19(2), 458-466(2011).
- [23] P. K. Maharana, T. Srivastava and R. Jha. 'Ultrasensitive Plasmonic Imaging Sensor Based on Graphene and Silicon,' *IEEE Photonic Techn. Lett.*, 25(2), 122 – 125(2013).
- [24] S. N. Sivanandam and S. N. Deepa, 'Introduction to Genetic Algorithms', (Computational Intelligence and Complexity, 2008).
- [25] N. Zerari and H. Mouss, 'Développement d'un Outil d'Optimisation Basé sur les Algorithmes Génétiques,' 5th International Conference: Sciences of Electronic, Technologies of Information and Telecommunications, Tunisia 22-26 March. 2009.
- [26] M. El Achaby, « Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques », Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal Rabat, 2012.
- [27] A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Nature Mater.* (2007); vol. 6: p. 183.
- [28] A. Lax, R. Maxwell. *Natl. Trust Ann. Archaeol. Rev.* (1998-1999), 18.
- [29] S. S. Weinberg. *The Stone Age in the Aegean*, 10th ed.; Cambridge University Press: Cambridge (2007); vol. 1.
- [30] S. Iijima. *Nature* (1991); vol. 354: p. 56.
- [31] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien et al. *Nature* (1985); vol. 318: p. 162.
- [32] P. R. Wallace. *Phys Rev* (1947); vol. 71: p. 622.
- [33] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov et al. *Science* (2004); vol. 306: p. 666.
- [34] S. Szunerits, R. Boukherroub, "Introduction to Plasmonics: Advances and Applications", Pan Stanford, ISBN 9789814613125 (2015), 378
- [35] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, A. C. Ferrari, (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photon.*, 4, 611.
- [36] K. F. Mak, L. Ju, F. Wang, T. F. Heinz. (2012). Optical spectroscopy of graphene: From the far infrared to the ultraviolet. *Solid State Commun.*, 152, 1341.
- [37] Z. Shi, Y. Yang, L. Gan and Zhi-Yuan Li, "Broadband tunability of surface plasmon resonance in graphene-coating silica nanoparticles" *Chin. Phys. B* Vol. 25, No. 5 (2016) 057803
- [38] Y. H. Xu, Y. L. Jia, J. Zhou and J. M. Dong 2010 *Chin. Phys. Lett.* 27 057303
- [39] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, J. A. Misewich and T. F. Heinz 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 107 14999

- [40] CHEN Ya-Qin, “Determination of the In-Plane Optical Conductivity of Multilayer Graphene Supported on a Transparent Substrate of Finite Thickness from Normal-Incidence Transmission Spectra”, CHIN. PHYS. LETT. Vol. 31, No. 5 (2014) 057802
- [41] C. Lee, J. Y. Kim, S. Bae, K. S. Kim, B. H. Hong and E. J. Choi 2011 Appl. Phys. Lett. 98 071905
- [42] L. A. Falkovsky and S. S. Pershoguba 2007 Phys. Rev. B 76 153410
- [43] Qizhen Sun, Xiaohui Sun, Weihua Jia, Zhilin Xu, Haipeng Luo, Deming Liu, Lin Zhang, “Graphene Assisted Microfiber for Optical-power-based Temperature Sensor”, IEEE Photonics Technology Letters(2015)
- [44] A. Vakil, “Transformation Optics Using Graphene: One-Atom-Thick Optical Devices Based on Graphene”, theses PhD, University of Pennsylvania (2012).
- [45] V. P. Gusynin, S. G. Sharapov, and J. P. Carbotte. Magneto-optical conductivity in graphene. Journal of Physics: Condensed Matter, 19(2), 2007.
- [46] G. W. Hanson. Dyadic greens functions and guided surface waves for a surface conductivity model of graphene. Journal of Applied Physics, 103(064302), 2008.
- [47] V. P. Gusynin, S. G. Sharapov and J. P. Carbotte. Physical Review B, 75(165407), 2007.
- [48] W. Wang, M. Balooch, C. Claypool, M. Zawaideh and K. Farnaam. 2009 Solid State Technol. 52 18
- [49] W. Guo-ping, S. Tadao and K. Satoshi. ‘Sensitivity dependence of surface Plasmon resonance based sensors on prism refractive index’ wuhan University Journal of Natural Science, 7(1), 47-50(2002).
- [50] Y. Yuan, Y. Dai. ‘A Revised LSPR Sensor with Sharp Reflection Spectrum,’ Sensors14(9), 16664-16671(2014).
- [51] L. Wu, H. S. Chu, W. S. Koh and E. P. Li. ‘Highly sensitive graphene biosensors based on surface plasmon resonance,’ Opt. Express18(4), 14395-14400 (2010).
- [52] P. K. Maharana and R. Jha ‘Enhancing performance of SPR sensor through electric field intensity enhancement using graphene,’ Workshop on Recent Advances in Photonics (WRAP), 17-18 Dec. 2013.
- [53] H. Cai, D. Cui and L. Zhang. ‘Surface Plasmon Resonance Characteristic Study of Graphene-on-Gold Structure,’ in IEEE International Conference on Nanotechnology (IEEE, 2012) pp.1-3.
- [54] N. Benaziez, A. Ounissi, S. and Benaziez. ‘Enhancement of solar cells parameters by periodic nanocylinders,’ [J].Journal of Semiconductors, 37(6), 064004-8(2016).
- [55] H. Raether, Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings (Springer-Verlag, 1988), pp. 4–18, 125–126.

- [56] P. Lecaruyer, E. Maillart, M. Canva, and J. Rolland, "Generalization of the Rouard method to an absorbing thin film stack and application to surface plasmon resonance," *Appl. Opt.* 45, 8419–8423 (2006).
- [57] P. Lecaruyer, M. Canva, J. Rolland, *Metallic film optimization in a surface plasmon resonance biosensor by the extended Rouard method*, © 2007 Optical Society of America, OCIS codes: 080.2720, 310.6860, 190.4350.
- [58] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer, 1988.
- [59] E. Wijaya, these «Design and Optimization of Surface Plasmon Resonance (SPR) Biosensor», 2012.
- [60] M.S. Islam, A.Z. Kouzani, X. J. Dai, W. P. Michalski, H. Gholamhosseini, Comparison of Performance Parameters for Conventional and Localized Surface Plasmon Resonance Graphene Biosensors, 33rd Annual International Conference of the IEEE EMBS Boston, Massachusetts USA, August 30 - September 3, 2011
- [61] De Bruijn HE, Kooyman RPH, Greve J. Choice of metal and wavelength for SPR sensors: some considerations. *Appl Opt* 1992;31:440-2.
- [62] R. J. Green, R.A. Frazier, K. M. Shakeshe!, M.C. Davies, C.J. Roberts, S.J.B. Tendler, Surface plasmon resonance analysis of dynamic biological interactions with biomaterials, *Biomaterials* 21 (2000) 1823-1835
- [63] S. Szunerits, N. Maalouli, E. Wijaya, J.P. Vilcot, R. Boukherroub, Recent advances in the development of graphene-based surface plasmon resonance (SPR) interfaces, *Anal Bioanal Chem* (2013) 405:1435–1443
- [64] J. Homola, S. S. Yee and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sens. Actuators B*, vol. 54, pp. 3-15, Jan. 1999.
- [65] P. K. Maharana, R. Jha, Enhancing Performance of SPR Sensor through Electric field Intensity Enhancement using Graphene, *SRiFTP/PS-086/2010*.
- [66] S. Szunerits, X. Castel, R. Boukherroub (2008) *J Phys Chem C* 112:15813–15817
- [67] X-C. Yuan, B. H. Ong, Y. G. Tan, D. W. Zhang, R. Irawan, S. C. Tjin *SC* (2006) *J Opt A: Pure Appl Opt* 8:959
- [68] M. S. Islam, A. Z. Kouzani, X. J. Dai, W. P. Michalski, "Optical micro analysis in lab-on-a-chips", in: 2009 Interdisciplinary Conference in Chemical, Mechanical and Materials Engineering (2009 ICCMME), Melbourne, Australia, 2009, pp. 396–407.
- [69] E. Kretschmann, Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 241 (1971) 313–324.
- [70] L. Wang, Y. Sun, J. Wang, X. Zhu, F. Jia, Y. Cao, X. Wang, H. Zhang, D. Song (2009) *Talanta* 78:265

- [71] S. A. Zynio, A. V. Samoylov, E. R. Surovtseva, V. M. Mirsky, Y. M. Shirshov (2002) *Sensors* 2:62
- [72] S. Szunerits, X. Castel, R. Boukherroub (2008) *J Phys Chem C* 112:15813–15817
- [73] L. Touahir, A. T. A. Jenkins, R. Boukherroub, A. C. Gouget-Laemmel, Chazalviel J-N, J. Peretti, F. Ozanam, S. Szunerits (2010) *J Phys Chem C* 114:22582
- [74] N. Maalouli, A. C. Gouget-Laemmel, B. Pinchemel, M. Bouazaoui, J. N. Chazalviel, F. Ozanam, Y. Yang, P. Burkhard, R. Boukherroub, S. Szunerits (2011) *Langmuir* 27:5498
- [75] M. R. Lockett, E.A. Smith (2009) *Anal Chem* 81:6429
- [76] M. R. Lockett, S. C. Weibel, M. F Philips, M. R. Shortreed, B. Sun, R. M. Corn, R. J. Hamers, F. Cerrina, Smith LM (2008) *J Am Chem Soc* 130:8611
- [77] L. Touahir, J. Niedziółka-Jönsson, E. Galopin, R. Boukherroub, A. C. Gouget-Laemmel, I. Solomon, M. Petukhov, J-N Chazalviel, F. Ozanam, S. Szunerits (2010) *Langmuir* 26:6058
- [78] S. H. Choi, Y. L. Kim, K. M. Byun (2010) *Opt Expr* 19:458
- [79] Wu L, Chu H-S, Koh WS, Li EP (2010) *Opt Expr* 18:14395
- [80] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim, “Fine structure constant defines visual transparency of graphene,” *Science* 320(5881), 1308 (2008).
- [81] Z. Mohssin, « Traitement Théorique Des Capteurs A Base De La Résonance Des Plasmons De Surface En Configuration Bimétallique », Thèse De Doctorat, Université Mohammed V-Agda , 2013
- [82] M. Nakkach, « Imagerie multidimensionnelle en mode de résonance de plasmons de surface de structures de biopuces : expérience et modélisation » Thèse de Doctorat, Université Paris-Sud (2012)
- [83] Emmanuel Maillart, « Développement D'un Systeme Optique D'imagerie En Resonance De Plasmons De Surface Pour L'analyse Simultanee De Multiples Interactions Biomoléculaires En Temps Reel » Thèse de Doctorat, Université Paris Xi Ufr Scientifique D'orsay (2004)
- [84] W. Guo-ping, S. Tadao, K. Satoshi, Sensitivity Dependence of surface Plasmon Resonance Based Sensors on Prism Refractive index, *Wuhan University Journal Science* vol.7 No.1 2002 ,047-050
- [85] H.O. Nicolas, M.C. Phillips, H. Qiao, P.J. Allen, K. Krishnaswami, J. Riley Brian, L. Myers Tanya, C. Anheier Norman Jr., Single mode low-loss chalcogenide glass wave guide for mid-infrared, *Optics Letters* 31 (2006) 1860–1862.
- [86] R. Jha and Anuj K. Sharma, “High-performance sensor based on surface plasmon resonance with chalcogenide prism and aluminum for detection in infrared”, *Optics Letters*, Vol. 34, Issue 6, pp. 749-751 (2009)

- [87] J. L. Person, F. Colas, C. Compere, M. Lehaitre, M. L. Anne, C. Boussard-Pledel, B. Bureau, "Surface Plasmon Resonance in Chalcogenide glasse-based optical system," *Sens.Actuators, B*, Vol. 130, pp. 771-776,2008.
- [88] H. Ferhati, and F. Djeflal. 'Planar junctionless phototransistor: A potential high performance and low-cost device for optical communications,' *Optics & Laser Technology*, 1 DEC,97, 29-35(2017).
- [89] A. M. T. Gouicem, K. Benmahammed, R. Draï, M. Yahï and A. Taleb-Ahmed. 'Multi-objective GA optimization of fuzzy penalty for image reconstruction from projections in X-ray tomography,' *Dig. Signal Process.* 22(3), 486–496(2012).
- [90] N. Nithyarani, S. M. Girirajkumar and N. Anantharaman. 'Modeling and control of temperature process using genetic algorithm,' *IJAREEIE* 2(11), 5355-5364(2013).
- [91] R. Malhotra, N. Singh and Y. Singh. 'Genetic algorithms: concepts, design for optimization of process controllers', *Computer and Information Science.* 4(2), 39-54(2011).
- [92] M. Gen, R. Cheng, and L. Lin. 'Network models and optimization, multiobjective genetic algorithm approach '(Library of Congress Control Number), 2008.
- [93] T. Bendib, « Modélisation Et Simulation Du Transistor DGMOSFET En Utilisant Les Algorithmes Génétiques », Thèse De Magister, Université De Batna(2008)
- [94] G. Ali Mohamed Tahar, «Optimisation Par Algorithme Génétique Multiobjectif De La Penalite Floue Pour La Reconstruction D'images A Partir De Projections En Tomographie-X », Thèse De Doctorat, Université De Batna(2013).
- [95] T. Chaari, « Un Algorithme Génétique Pour L'ordonnancement Robuste : Application Au Problème Du Flow Shop Hybride », Thèse De Doctorat, L'université De Valenciennes Et Du Hainaut-Cambrésis(2010)
- [96] N. Zerari, « Les Algorithmes Genetiques En Maintenance » Thèse De Magister, Université De Batna (2006)
- [97] M. Gen, R. Cheng, L. Lin, "Network Models And Optimization Multiobjective Genetic Algorithm Approach" Springer-Verlag London, p 692, (2008)



Chapitre III

Canaux Microfluidiques
A Intégrer Avec Des
Capteurs-RPS Pour Des
Applications
Analytiques

III.1 INTRODUCTION

La résonance des plasmons de surface (RPS) a été présentée pour la première fois pour être favorable à l'étude des interactions sans marquage entre les biomolécules durant les 20 ans précédentes (Lieberg et al., 1983), permettre d'obtenir (en temps réel et sans marquage) des informations quantitatives et qualitatives sur la cinétique du processus de liaison surfacique. Les points les plus critiques à garder lors de l'utilisation de la technique sont présentés. BIACORE a été le pionnier des biocapteurs RPS commerciaux offrant une technologie unique pour collecter des données de haute qualité, riches en informations à partir d'événements de liaison biomoléculaire. Depuis la libération du premier instrument en 1990, des chercheurs autour du monde ont employé les biocapteurs optiques BIACORE pour caractériser les événements de liaison avec des échantillons s'étendant des protéines, acides nucléiques, petites molécules aux mélanges complexes, vésicules lipidiques, virus, bactéries et cellules eucaryotes [1]. Dans BIACORE, un partenaire d'interaction est immobilisé sur la surface du capteur et l'autre est injecté sur cette surface en utilisant un débit constant. La réponse du détecteur est proportionnelle à la masse de l'analyte attachée [2, 3].

Un changement de concentration des biomolécules produira un changement local de l'indice de réfraction (IR) à proximité de la surface du métal. Le changement de IR conduira à son tour à un changement dans la constante de propagation de PPS, qui peut être mesurée optiquement par la méthode de réflexion totale atténuée (ATR) [4, 5]. La cinétique d'association et de dissociation entre un analyte soluble et un ligand immobilisé sur ou à proximité d'une surface est décrite numériquement par un modèle informatique. Le modèle est appliqué à une chambre de micro-écoulement qui est utilisée pour la mesure de résonance de Plasmon de surface. Il calcule la diffusion perpendiculaire à la surface, l'écoulement parallèle à la surface, et l'interaction entre un certain nombre de soluble et d'espèces immobilisées. Si la réaction chimique entre l'analyte et le ligand est rapide, en raison de la concentration élevée en ligand ou des valeurs élevées de la constante du taux d'association, la liaison et la dissociation sont influencées par le transport de l'analyte vers ou loin de la surface [6]. En outre, une réaction chimique réversible entre l'analyte et le réactif immobilisé s'effectue sur la surface du capteur. En même temps avec l'équation de transport de masse, une équation cinétique a été employée dans le cas de l'attache d'un-site où chaque unité de récepteur sur la surface peut accueillir une molécule d'analyte [7]. L'interprétation correcte des résultats de mesure exige l'utilisation du modèle théorique défini par l'équation de continuité (l'équation différentielle partielle pour la concentration spatiale et temporelle des particules cibles dans une chambre de réaction) avec les conditions initiales et limites correspondantes pour le système donné, et par l'équation décrivant l'évolution dans le temps du nombre de particules adsorbées sur la surface fonctionnalisée [8-12]. Le système des équations mentionné peut être résolu numériquement en utilisant la méthode des volumes finis [12]. À la fin de ce chapitre, nous présentons la discussion de la géométrie de la résonance des plasmon de surface (RPS) à trois interfaces avec l'approche «interrogation angulaire», et étudions l'effet des changements thermiques sur la courbe RPS à travers des simulations numériques.

III.2 CAPTEURS RPS

En principe, les capteurs RPS sont des réfractomètres en couche mince qui mesurent les changements dans l'indice de réfraction se produisant sur la surface d'un film métallique soutenant des plasmons de surface. Les plasmons de surface excités par une propagation d'une onde lumineuse le long d'un film métallique, et leurs champs évanescents sondent le milieu (échantillon) en contact avec le film. Un changement de l'indice de réfraction du diélectrique provoque un changement en constante de propagation du plasmon de surface, qui change selon les conditions de couplage les caractéristiques de l'onde lumineuse couplée avec les plasmons de surface (par exemple, angle de couplage, longueur d'onde de couplage, intensité, phase) [13].

Sur la base de quelle propriété de l'onde lumineuse modulé par les plasmons de surface est mesuré, les capteurs RPS sont classifiés en capteurs avec modulation angulaire, longueur d'onde, intensité, ou modulation de phase.

III.3 BIOCAPTEURS D'AFFINITE RPS

Les biocapteurs d'affinité RPS sont des dispositifs de sensation (détection) qui consistent des éléments biologiques d'identification qui permettent d'identifier et peuvent en effet réagir avec la cible choisie et le transducteur RPS, qui traduit l'événement de liaison en un signal de sortie.

Les éléments biologiques d'identification sont immobilisés à la proximité de la surface du film métallique soutenant les plasmons de surface (figure II.4. (A), ch2). Les molécules cibles qui sont dans l'échantillon liquide en contact avec la sonde RPS réagissent avec les éléments de reconnaissance, et produisent une augmentation de l'indice de réfraction sur la surface de la sonde, qui peut être optiquement mesurée. Le changement de l'indice de réfraction obtenu par la capture des biomolécules dépend de la concentration des molécules cibles sur la surface de la sonde et des propriétés des molécules.

III.4 ÉLÉMENTS D'IDENTIFICATION

Différent genres d'éléments biologiques de reconnaissance ont été utilisé dans les biocapteurs d'affinité RPS (fig. III.1). Les anticorps restent de très loin les l'élément biologiques les plus fréquemment utilisés. Ils peuvent offrir une affinité et spécificité élevées contre la cible. D'ailleurs, les anticorps contre de nombreuses molécules de cible sont maintenant disponibles dans le commerce. Le développement des anticorps de haute qualité est, cependant, un processus plutôt cher et laborieux. Récemment, des fragments à chaîne unique d'anticorps (scFvs "single-chain antibody fragments") ont été également employés comme éléments de reconnaissance.

Un autre type d'éléments d'identifications a été utilisé dans les capteurs RPS, ce sont les peptides. En comparaison avec les anticorps, les peptides, sont en général, peu coûteux, plus stables, et plus faciles à manœuvrer. Cependant, les peptides manquent parfois de l'affinité et

de la spécificité élevée contre la cible. Dans des biocapteurs RPS, les peptides ont été appliqués principalement pour la détection des anticorps, par exemple, les anticorps contre l'hépatite G, le type 1 et 2 de virus d'herpès, et pour la détection de métaux lourds.

Récemment, aptamers ont émergé en tant qu'autre type prometteur d'élément biomoléculaire d'identification pour des biocapteurs RPS. Les aptamers ADN ou ARN sont des ordres simple d'oligonucléotide, qui peuvent être produites pour être lié à diverses cibles moléculaires comme les petites molécules, les protéines, les acides nucléiques, et tissus. D'ailleurs, la synthèse des aptamers est loyale et reproductible. [14].

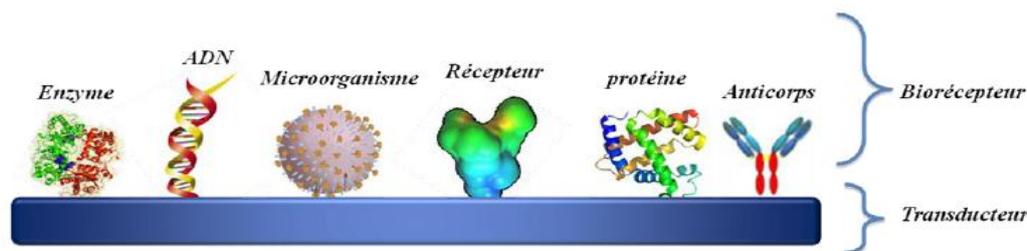


Figure. III.1. Représentation schématique des différents biorécepteurs [15].

Différents méthodes d'immobilisation des éléments d'identification sont disponibles pour améliorer la détection spécifique des substances chimiques et biologiques. Les protéines (par exemple, anticorps) et les peptides sont fréquemment immobilisé par des liaisons covalentes formés entre groupes amino de la protéine et des carboxyls activés sur un SAM des alkanethiolates ou dans une matrice de dextrane. Les oligonucléotides peuvent être efficacement immobilisés par l'interaction entre l'avidine ou le streptavidine immobilisé sur la surface de sensation et l'oligonucléotide biotinyllate. Les petites molécules sont habituellement conjuguées avec une plus grande protéine (BSA), qui est (en covalence) immobilisée sur la surface du capteur.

III.5 FORMATS DE DETECTION

Divers formats pour la détection de cibles chimiques et biologiques ont été appliqués pour les sondes RPS. Le choix de format de détection est basé sur la taille des molécules de cible, les caractéristiques de raccord des éléments biomoléculaires d'identification, la gamme des concentrations de cible à mesurer, et la matrice témoin. Les formats le plus fréquemment utilisés incluent (A) format de détection directe, (B) format de détection de sandwich, (C) format de détection concurrentiel, et (D) format de détection d'inhibition (figure III.2).

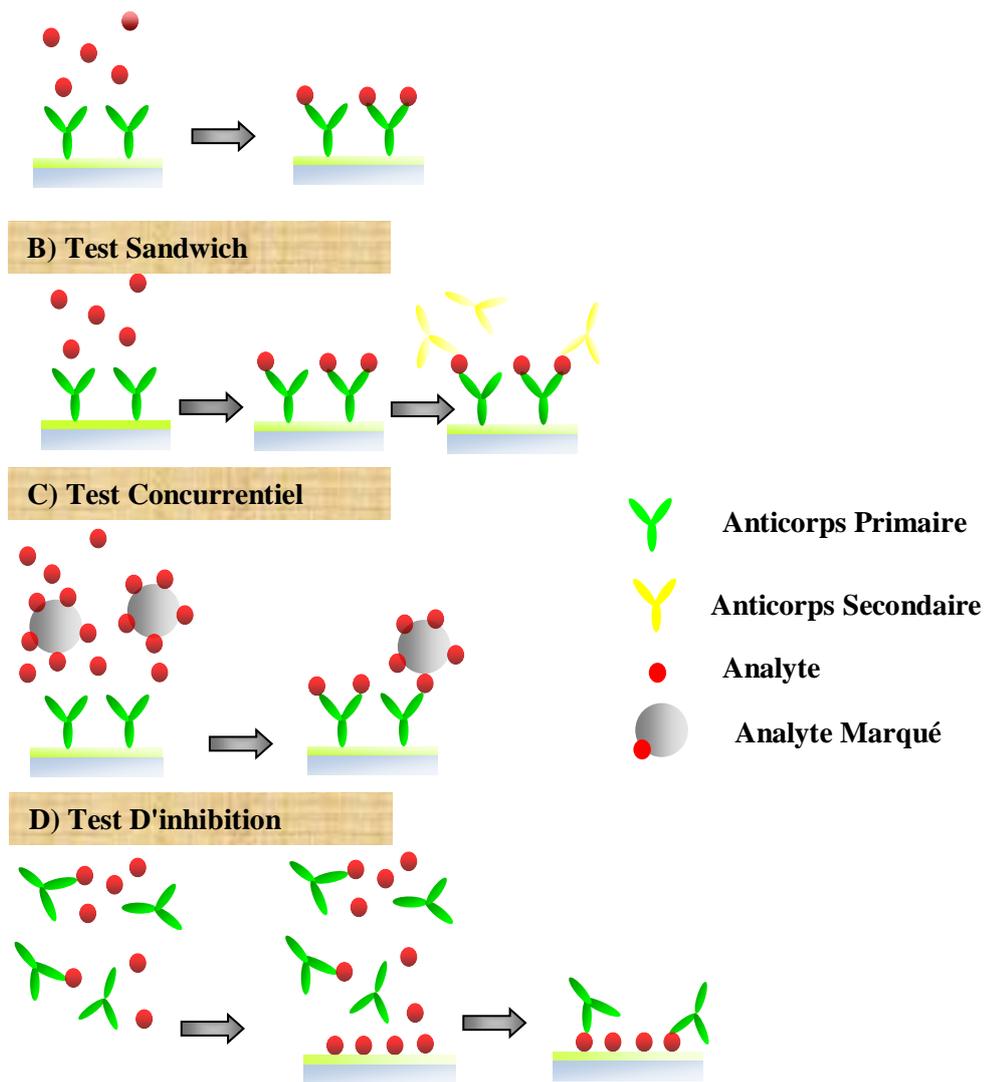


Figure. III.2. Formats principaux de détection utilisés dans les biocapteurs RPS : (A) format de détection directe, (B) format de détection de sandwich, (C) format de détection concurrentiel, et (D) format de détection d'inhibition.

En mode direct de détection (figure III.2. A), les éléments de biorecognition (par exemple, anticorps) sont immobilisés sur la surface de la sonde RPS. La cible en solution liée à l'anticorps produit un changement d'indice de réfraction détecté par le capteur RPS. La détection directe est habituellement préférée dans les applications, où la liaison directe des cibles avec des concentrations importantes produit une réponse suffisante.

La spécificité et la limite de détection peuvent être améliorées en employant le format de détection de sandwich (figure III.2.B), dans lequel la surface de la sonde avec la cible capturée est incubée avec un deuxième anticorps. Souvent les plus petites cibles ne produisent pas un changement suffisant de l'indice de réfraction et donc mesuré en employant le format concurrentiel ou d'inhibition. La figure III.2.C montre un exemple du format concurrentiel de

détection, dans lequel la surface de sensation est enduite d'un anticorps agissant avec la cible ; quand une cible conjuguée est ajoutée à l'échantillon, la cible et son conjugué concurrencent pour un nombre limité d'accepteurs sur la surface. Dans le format d'inhibition (figure III.2.D) une concentration fixée des anticorps est mélangée avec un échantillon contenant une concentration inconnue de cible. Puis, le mélange est injecté dans la cellule d'écoulement de la sonde RPS et passé au-dessus de la surface de la sonde sur laquelle la cible est immobilisée. Des anticorps non complexés sont mesurés pendant qu'ils lient aux molécules de cible immobilisées sur la surface de la sonde [13, 14].

III.6 APPLICATIONS DES CAPTEURS RPS POUR LA DETECTION DES ESPECES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES

III.6.1 Mesure de réactions biochimiques de type « Key-lock »

Fondamentalement, l'objectif d'un capteur RPS ou plus généralement d'une biopuce, est l'analyse et la reconnaissance de macromolécules cibles (ADN, protéines,...). Le processus d'identification doit être rapide, sensible et fiable. Généralement, la biorecognition est basée sur un mécanisme dit (key-lock). On peut définir une réaction biomoléculaire comme l'association de deux molécules pour former un « complexe », par exemple un couple antigène/anticorps ou deux monobrins complémentaires d'ADN. Parmi les différents modèles de réactions moléculaires hétérogènes, nous avons choisi de nous baser sur le modèle de *Langmuir* (1942) [16].

III.6.1.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de *Langmuir* suppose que les réactions mettent en jeu un ligand L et un analyte monovalent A qui vont réagir exclusivement entre eux pour former une couche organique LA .

L'équilibre de formation du complexe LA s'écrit ainsi comme suit :



Avec K_a la constante d'affinité, donnée par [16]:

$$K_a = \frac{[LA]}{[L][A]}$$

k_{ass} est la constante d'association de la réaction en $M^{-1} s^{-1}$, k_{diss} est la constante de dissociation de la réaction en s^{-1} .

L'enregistrement des variations du signal RPS se présente sous la forme d'un sensorgramme, permettant de suivre en temps réel les évolutions en indice, épaisseur, masse ou encore de la surface. Dans la figure III.3, nous avons présenté la forme du signal RPS. La première phase correspond à l'état de lors de l'injection de l'analyte, le signal augmente si l'analyte interagit avec le ligand immobilisé, et ceci tant que les événements d'association

moléculaire sont prédominants sur les événements de dissociation. À l'état d'équilibre (événements d'association et de dissociation équivalents), le signal est stable. Durant la deuxième phase de post-injection, le flux d'analyte est remplacé par un flux de tampon. Le signal diminue parce que le complexe se dissocie [16, 17].

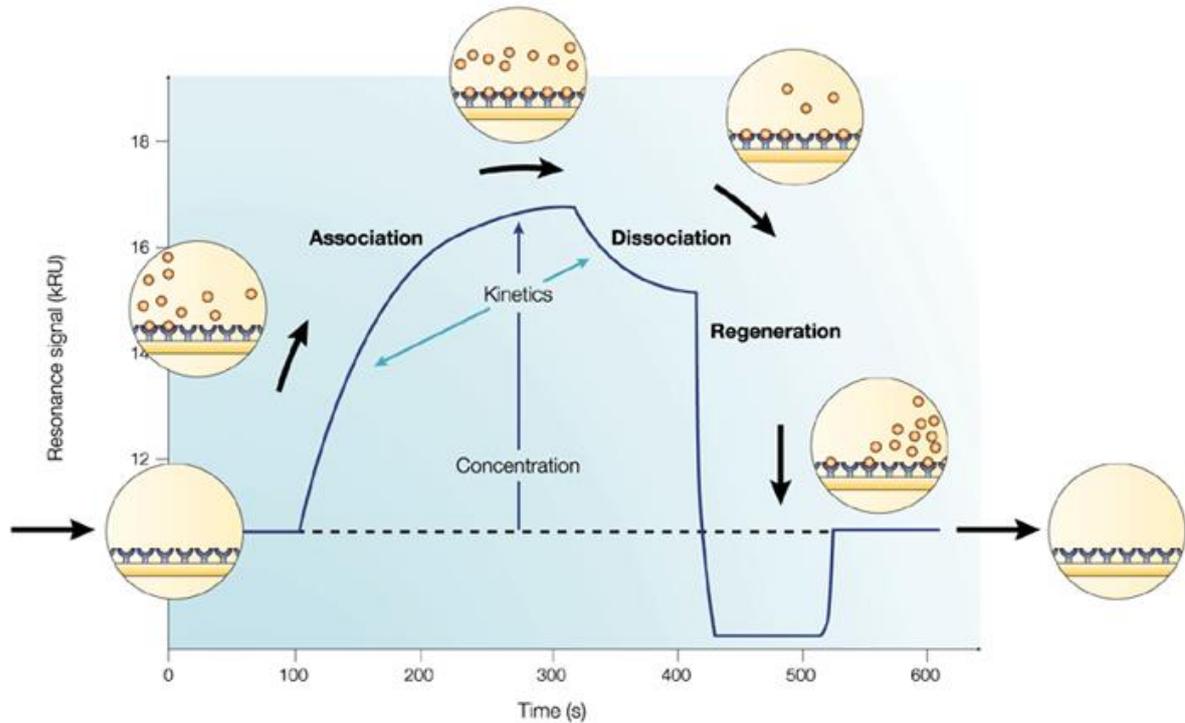


Figure. III.3. Cinétique d'association et de dissociation d'analyte. [17]

III.6.2 Modélisation mathématique des phénomènes de transport

III.6.2.1 Géométrie du système

La quantité plus importante pour analyser dans une cellule d'écoulement BIACORE est la concentration de l'analyte lié au récepteur, c'est-à-dire la concentration du complexe analyte-récepteur au cours du temps à la surface du capteur. En modélisant ce problème physique, on propose une équation de transport d'analyte dans le canal d'écoulement couplée à une équation de réaction de liaison réversible. Il existe trois formes des micro-tubes pour l'écoulement : cylindrique, rectangulaire et deux plaques parallèles. *Hagen-Poiseuille* ont défini le profil de vitesse pour ces trois formes. Dans notre cas, Nous étudions la dynamique de transport dans une géométrie conçue pour reproduire la géométrie réelle utilisée par BIACORE, c'est-à-dire que le transport de l'analyte s'effectue dans un canal de géométrie de section transversale rectangulaire, les échelles de longueur utilisés pour cette géométrie particulière sont $l = 0.24$ cm, $w = 0.05$ mm, and $h = 0.005$ mm. La figure III.4 montre schématiquement le canal de flux BIACORE utilisé dans les simulations. Nous avons supposé l'invariance totale dans la direction (z) de la largeur de la zone d'écoulement, et donc se terminant par une considération en deux dimensions du transport. Ainsi, nous ne prenons pas en compte les effets de bord des parois latérales de la zone d'écoulement en $z = \{0, w\}$.

L'analyte est toujours considéré comme un fluide homogène Newtonien, incompressible en écoulement laminaire selon l'axe x [7].

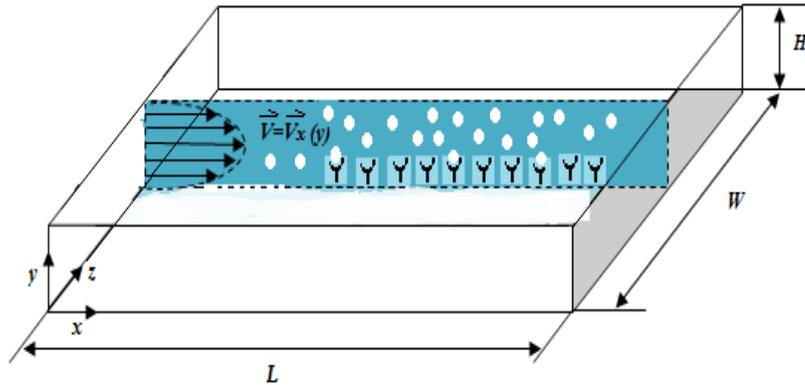


Figure. III.4. Représentation schématique du système de détection microfluidique analysé.

III.6.2.2 Analyse théorique

Nous supposons un simple modèle de réaction un-à-un: le processus d'association, où une molécule d'analyte et une molécule réceptrice se lient l'une à l'autre et créent le complexe immobilisé, et le processus de dissociation par lequel ce complexe se dissocie. La réponse du capteur correspond au nombre total de complexes formés d'analyte-récepteur. Nous supposons également que les particules d'analyte n'interagissent pas entre elles et que tous les sites de liaison sur la surface du capteur sont équivalents. Ces hypothèses sont conformes au modèle d'adsorption de Langmuir [12].

L'analyte est transporté par diffusion et convection à la surface du capteur. Dans cette étude, nous considérons que les récepteurs sont couplés directement à la surface du capteur et entièrement développé un écoulement laminaire dans le sens de la longueur (x), avec un profil de vitesse parabolique le long de la direction (y) de la hauteur de la cellule d'écoulement.

$$\vartheta(y) = 4 \vartheta_c (y/h)(1 - (y/h)) \quad (\text{III.1})$$

Le profil de vitesse égal à zéro en haut ($y = h$) et en bas ($y = 0$) de frontières et augmentera graduellement pour atteindre, v_c , au centre. L'équation décrivant l'évolution dans le temps du processus de liaison réversible entre les molécules d'analyte et de récepteur est alors:

$$\frac{\partial B(t,x)}{\partial t} = k_a C(t,x,0)R(t,x) - k_d B(t,x) \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Où: } R(t,x) = R_t - B(t,x) \quad (\text{III.3})$$

$B(t,x)$ est la densité surfacique des molécules d'analyte attachées, $R_T(t,x)$ est la densité surfacique des sites récepteurs (constante dans le temps et supposée uniforme sur la

surface), $C(t, x, y)$ est la concentration d'analyte libre dans le voisinage immédiat de la surface du capteur fonctionnalisé, k_a est la constante de taux d'association, et k_d est la constante de taux dissociation. Toutes les variables de l'équation (III.2) dépendent d'une position exacte sur la surface du capteur fonctionnalisée (c'est-à-dire sur les coordonnées dans ce plan, x et y). En plus de la réaction de dissociation et association décrite par l'équation (III.2), les processus de transport de diffusion et d'écoulement se produisent également dans la chambre de réaction du capteur [18].

L'évolution spatio-temporelle du champ de concentration de masse $C(x, y, t)$ est régie par l'équation de convection-diffusion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) - 4 \vartheta_c (y/h) (1 - (y/h)) \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III.4})$$

Où: D est le coefficient de diffusion.

Les conditions aux limites pour la concentration des analytes sont données par:

$$\frac{\partial C(t,x,y)}{\partial y} = 0 \quad \text{À} \quad y = h \quad (\text{III.5a})$$

$$D \frac{\partial C(t,x,y)}{\partial y} = \frac{\partial B(t,x)}{\partial t} \quad \text{À} \quad y = 0 \quad (\text{III.5b})$$

A l'entrée de la cellule d'écoulement ($x = 0$), la concentration des analytes est égale à la concentration d'injection:

$$C(t, 0, y) = C_T \quad (\text{III.5c})$$

A la sortie de la cellule d'écoulement ($x = l$), on suppose la convection naturelle, qui est, essentiellement [18, 19]:

$$\frac{\partial C(t,x,y)}{\partial x} = 0 \quad (\text{III.5d})$$

Par conséquent, ils laisser le domaine de calcul et ont un effet négligeable sur les processus dynamiques qui se produisent à l'intérieur de l'instrument.

III. 6.2.2.1 Paramétrisation nondimensionnelle

Les formulations non dimensionnelles sont développées pour une paramétrisation plus compréhensible des équations d'évolution, Il est utile d'écrire l'équation. III.4 et les conditions aux limites, équations. III.5a- III.5d, sous la forme nondimensionnelle. Pour ce faire, nous introduisons le temps non dimensionnel et les longueurs, concentrations et constantes de vitesse suivants:

<i>parameter</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>k_a</i>	<i>k_d</i>	<i>τ</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>p</i>	<i>ε</i>
Formulaire normalisé	C / C_T	B / R_T	R / R_T	$K_a C_T h^2 / D$	$K_d h^2 / D$	$D t^2 / h^2$	x / l	y / l	$4v_c h / D$	h / l

Les équations III.4 et III. (5a-5c) deviennent:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial \tau} \right) = \varepsilon^2 \frac{\partial^2 c}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Y^2} - P \varepsilon Y (1 - Y) \left(\frac{\partial c}{\partial X} \right) \quad (\text{III.6})$$

$$\frac{\partial c(\tau, X, Y)}{\partial Y} = 0 \quad \text{à } Y=1 \quad (\text{III.7a})$$

$$\left(\frac{h C_T}{R_T} \right) \frac{\partial c(\tau, X, Y)}{\partial Y} = \frac{\partial b(\tau, X)}{\partial \tau} \quad (\text{III.7b})$$

$$= k_a c(\tau, X, 0) (1 - b(\tau, X)) - k_d b(\tau, X) \quad \text{à } Y=0$$

$$c(\tau, X, Y) = 1 \quad \text{à } x=0 \quad (\text{III.7c})$$

$$\frac{\partial c(\tau, X, Y)}{\partial X} = 0 \quad \text{à } x=1 \quad (\text{III.7d})$$

III.6.2.3 Résolution par la méthode de volumes finie (V.F)

Parmi les méthodes d'analyse numérique, les trois grandes méthodes utilisées pour les équations aux dérivées partielles dans les codes de calculs bidimensionnels et tridimensionnels sont les éléments finis, différences finies et les volumes finis. La technique des volumes finis consiste à discrétiser la forme intégrale des équations de conservations plutôt que leurs formes différentielles. Le résultat de l'intégration exprime la conservation exacte de la grandeur physique, Φ sur chaque volume de contrôle. Cette relation claire entre l'algorithme numérique et le principe de conservation physique détermine la principale attraction de la méthode des volumes finis et son concept devient plus facile à comprendre. (Voir l'annexe C)

La méthode de volume fini a été utilisée pour étudier le processus de transport de masse et la cinétique de liaison des biomolécules sur une surface, qui a été contrôlée grâce à la technologie d'un biocapteur optique par la technique de résonance de plasmons de surface (RPS). Les calculs ont été effectués avec le langage FORTRAN 95/90 pour résoudre numériquement le modèle. Dans notre système microfluidique, la turbulence est absente et que les écoulements à modéliser seront laminaires. L'écoulement se fait avec une vitesse très faible, et il est donc généralement stable. Les modèles combinent une équation 2D de diffusion_convection avec une équation d'adsorption de surface de type Langmuir 1D.

III.6.2.4 Résultats numériques et discussions

Pour illustrer les informations que l'on peut obtenir en résolvant l'équation.III.3 numériquement, soumis à des conditions aux limites, une simulation des liaisons en BIACORE en utilisant les valeurs des paramètres déterminés pour l'interleukine-2 (IL-2) qui s'écoulant et interagisse avec son récepteur immobilisé de faible affinité, IL-2Ra, comme indiqué dans le tableau ci-dessous. Paramètres obtenus par Myszka et al. (1998)[9].

$K_a(M^{-1}S^{-1})$	$K_d(S^{-1})$	$C_T(nM)$	$R_T(nM\ cm)$	$v_c(mm/s)$
8e6	0.2	25	1.25	50

Après la résolution numérique des équations aux dérivées partielle (PDE) par la méthode de volume fini (V.F) pour un nombre d'intervalles $NIX = NIY = 201$, la figure III.5 montre la concentration moyenne des analytes attachés juste au-dessus de la surface du capteur tracée en fonction du temps, où l'analyte a été injecté pendant 50s, après l'introduction du tampon, la dissociation s'est poursuivie pendant 50 secondes supplémentaires. Nous pouvons voir que la concentration des analytes est non uniforme est n'est pas nulle pendant la phase de dissociation.

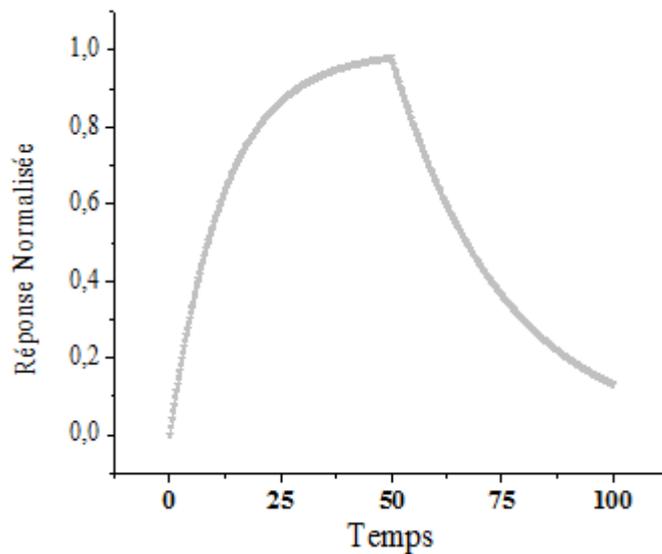
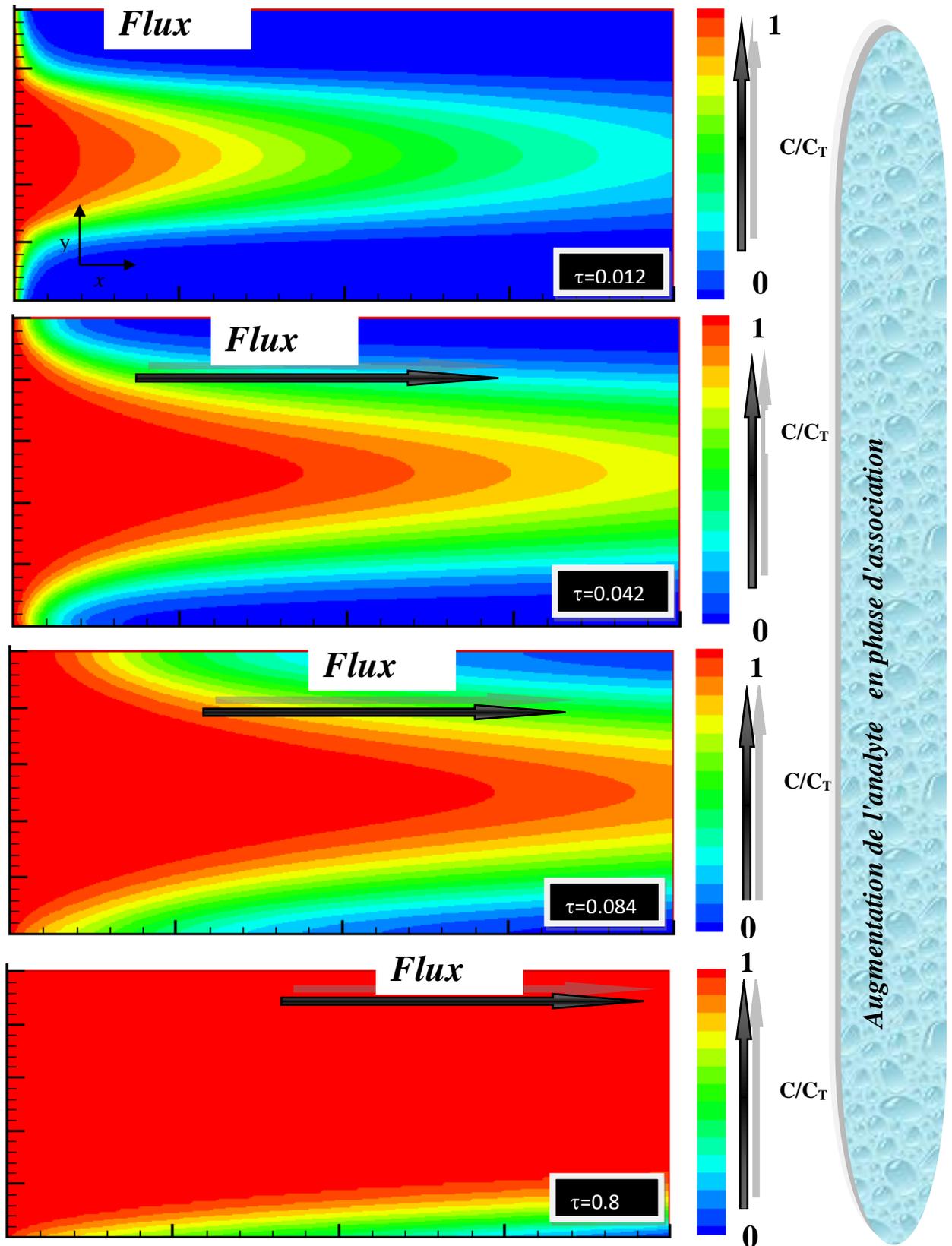


Figure. III.5. Concentration moyenne des analytes attachées à la surface du capteur.

Les paramètres de simulation concernant la concentration d'analyte libre prédite dans la cellule d'écoulement BIACORE sont illustrés dans la figure III.6. Nous présentons dans cette figure des images instantanées, "snapshots" de la concentration d'analyte libre, en fonction de la position à travers la cellule d'écoulement pour quatre points de temps successifs pendant la phase d'association.



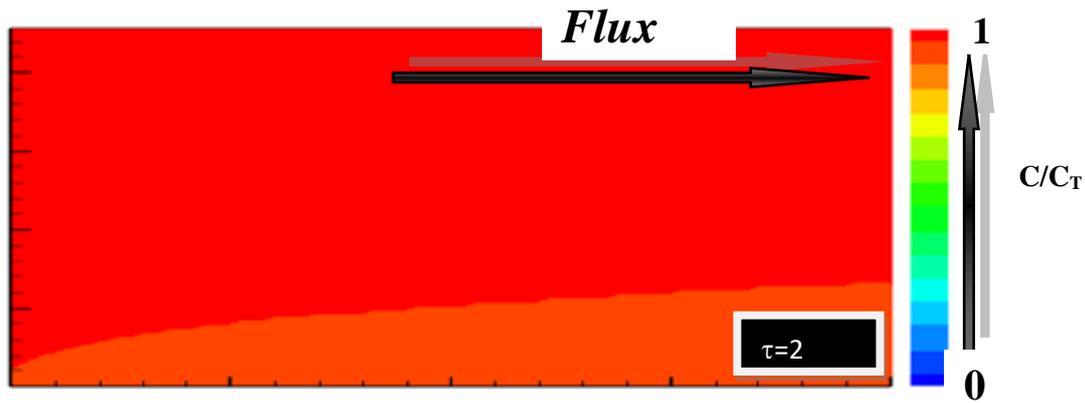


Figure. III.6. distribution prédite de l'analyte dans la cellule d'écoulement à $\tau = 0.012, 0.042, 0.084, 0.8$ et 2 à partir du début de la liaison.

Les gradients colorés (C / C_T) représentent la fraction de concentration d'analyte injectée (C_T) sur la surface. Les contours séparant deux couleurs sont des lignes de concentration fixe.

Pendant cette phase, la concentration en analyte n'est pas constante, comme on le suppose souvent. Notre modélisation montre un bon accord avec les résultats obtenu par mezasca et al [9].

Sur la figure III.7, nous montrons que lorsque la vitesse d'association diminue, les effets de transport deviennent négligeables, c'est-à-dire que la concentration d'analyte libre devient constante avec le temps et le modèle de mélange rapide (rapid mixing model (Eq. III.2 avec $C = C_T$)) devient une bonne description de la liaison.

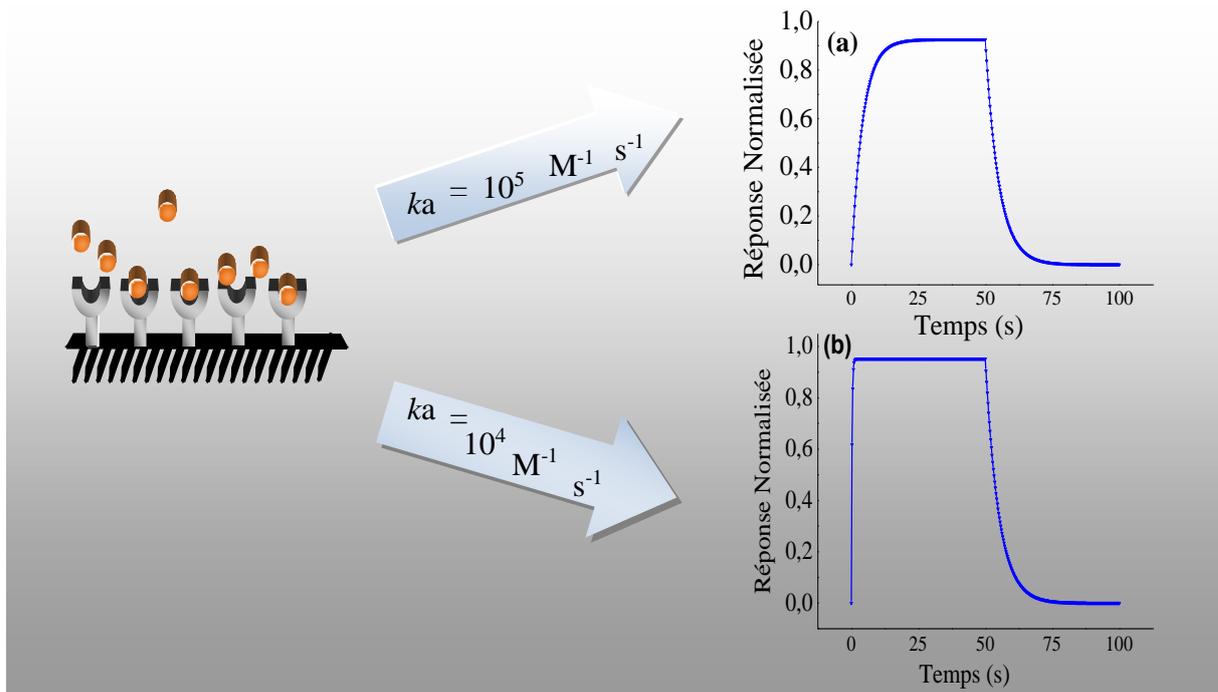


Figure. III.7. Evolution avec le temps de la concentration moyenne d'analyte libre juste au-dessus de la surface du capteur, pour deux valeurs de la constante de vitesse $ka=1e4 M^{-1} s^{-1}$ et $ka=1e5 M^{-1} s^{-1}$

L'effet de changement de la concentration d'analyte sur l'évolution temporelle d'association et de dissociation est illustré dans la figure III.8, où les réactions ont été effectuées pour différentes concentrations d'analyte, la densité surfacique du récepteur immobilisé est $0,167 nM cm$, $ka = 5e4 M^{-1} s^{-1}$ et $kd = 0,08 s^{-1}$. Les résultats montrent que la réponse (RU) de l'attachement de l'analyte augmente avec l'augmentation de la concentration de l'analyte.

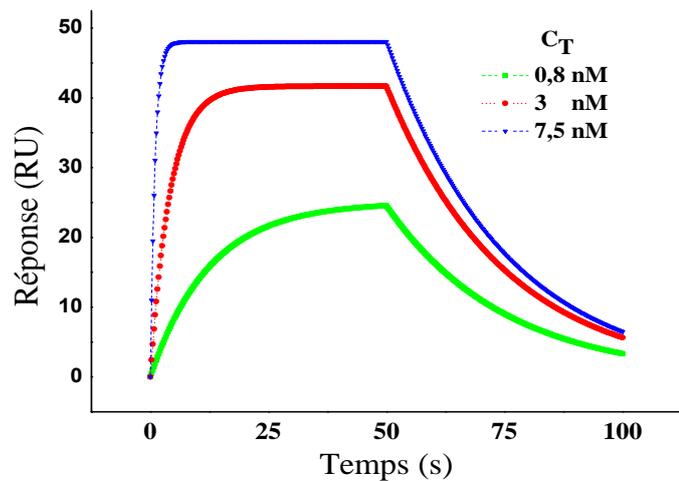


Figure. III.8. Simulation de l'évolution temporelle d'association et de dissociation pour les concentrations: 0.8, 3, 7.5nM d'analyte dans la chambre micro-fluidique.

III.6.3 Détection des molécules par des capteurs RPS spectrale et angulaire

Lorsqu'une interaction biomoléculaire se produit, elle provoque une perturbation locale de l'indice du milieu diélectrique et va donc changer les conditions de la résonance. Il existe donc principalement deux méthodes de détection, l'interrogation angulaire qui consiste à suivre la position angulaire du minimum de réflectivité RPS à une longueur d'onde fixée et l'interrogation spectrale qui consiste à suivre la position spectrale du minimum de réflectivité RPS à un angle d'incidence fixé [20].

III.6.3.1 interrogation angulaire

Nous présentons dans cette partie un bref rappel de ce modèle qui a été utilisé déjà dans le deuxième chapitre. Dans les capteurs RPS à modulation angulaire pour une lumière monochromatique, diverses sources peuvent être utilisées pour l'éclairage. Lorsqu'une source lumineuse à plus grande longueur d'onde est utilisée pour l'éclairage, l'interrogation spectrale angulaire montre une meilleure résolution avec une étroite largeur de bande, comme le montre la figure III.9.

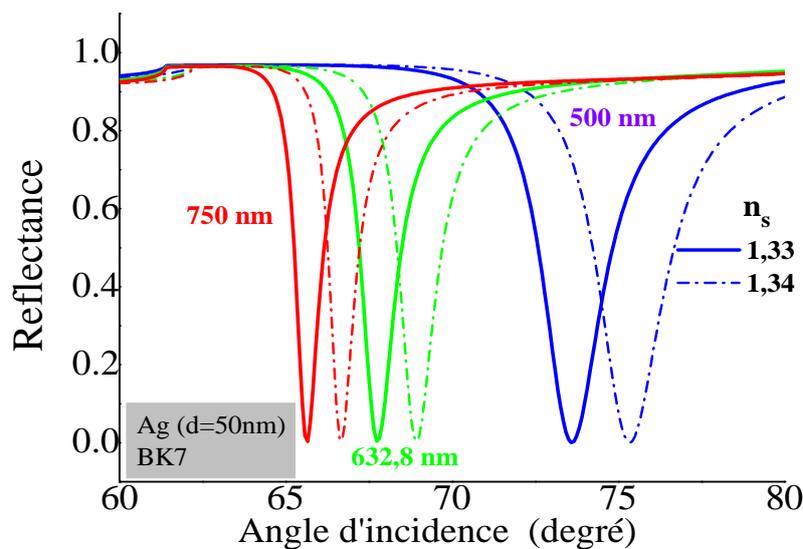


Figure. III.9. Spectre de réflexion de la réponse de détection pour différentes longueurs d'onde

Pour un capteur RPS basé sur une interrogation angulaire, la sensibilité est définie comme le rapport du décalage de l'angle de résonance sur le changement d'unité de RI de l'échantillon. L'expression analytique de la sensibilité angulaire, S_θ , peut être obtenue en différenciant l'équation (II.5) pour θ_{sp} par rapport à n_s [21, 22], on obtient:

$$S_{\theta} = \frac{d\theta_{sp}}{dn_s} = \frac{\left(\frac{\epsilon_{mr}}{\epsilon_{mr} + n_s^2} \right)^{3/2}}{\sqrt{n_p^2 - \frac{\epsilon_{mr} n_s^2}{\epsilon_{mr} + n_s^2}}} \quad \text{Où } \epsilon_{mr} = \text{Re}(\epsilon_m) \quad (\text{III.8})$$

L'équation ci-dessus montre que la sensibilité angulaire dépend de l'indice de réfraction du prisme n_p , du choix du métal qui détermine ϵ_{mr} et de la longueur d'onde de la lumière incidente car les médias sont dispersifs.

La sensibilité angulaire en fonction de la longueur d'onde incidente de la source lumineuse est calculée pour l'or déposés sur un prisme en BK7 pour faire la comparaison avec l'argent (figure III.10a). Il est évident que la sensibilité angulaire de l'or décroît en fonction de la longueur d'onde et elle est plus élevée que la sensibilité de l'argent. L'augmentation de la sensibilité au régime de courte longueur d'onde est associée à un indice effectif du plasmon de surface approchant l'indice de réfraction du prisme [23]. Basé sur le même principe, la sensibilité dépend également du matériau utilisé dans la construction du prisme. Lorsque l'indice de réfraction du prisme augmente, la sensibilité est dégradée comme il est indiqué dans la figure interne. L'amélioration de la sensibilité en modifiant l'indice de réfraction du prisme lors d'une interrogation angulaire a été également présentée par Gupta et Kondoh [22] (figure III.10b). Notons ici que pour les longues longueurs d'onde, la sensibilité angulaire ne varie plus beaucoup avec la longueur d'onde et loin de la singularité, son expression devient quasiment indépendante des propriétés du métal [20].

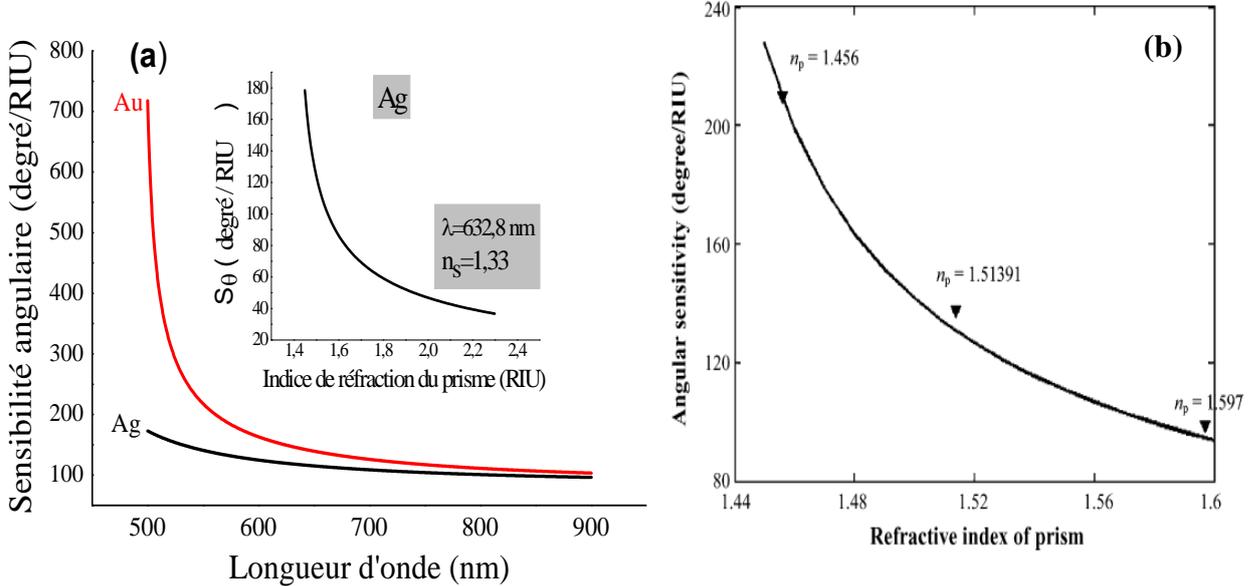


Figure. III.10. (a) Variation de la sensibilité angulaire obtenue en utilisant l'expression analytique en fonction de la longueur d'onde pour un prisme en BK7. La courbe intérieure représente la sensibilité angulaire en fonction de l'indice de réfraction du prisme. (b) Variation de la sensibilité angulaire obtenue par Gupta et Kondoh (pour l'or à $\lambda=670$ nm) [22].

III.6.3.2 interrogation spectrale

La sensibilité spectrale est définie comme étant la variation de la longueur d'onde de résonance par rapport à la variation d'indice de réfraction du milieu diélectrique à analyser (Eq. III.9) [24].

$$S_{\lambda} = \frac{d\lambda}{dn_s} = \frac{\operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + n_s^2} \right)^{3/2} \right\}}{\left(\frac{N_{SPR}}{n_s} \cdot \frac{dn_p}{d\lambda} - \frac{n_s^3}{2} \cdot \operatorname{Re} \left\{ \frac{d\varepsilon_m/d\lambda}{\sqrt{\varepsilon_m \cdot (\varepsilon_m + n_s^2)^3}} \right\} \right)} \quad (\text{III.9})$$

Où

$$N_{SPR} = \operatorname{Re} \left\{ \sqrt{\frac{\varepsilon_m n_s^2}{\varepsilon_m + n_s^2}} \right\}$$

Dans les capteurs RPS à modulation spectrale (de longueur d'onde), la réponse de détection est obtenue par la longueur d'onde de couplage λ_{res} à un angle d'incidence fixe et la réponse montre différents modèles lorsque la longueur d'onde change. Si la longueur d'onde de résonance est décalée vers les longues longueurs d'onde, la sensibilité des capteurs est améliorée [21, 23]. La longueur d'onde de résonance est déterminée par l'angle d'incidence de la lumière blanche et sous des conditions où d'autres paramètres géométriques sont constants. Si l'angle d'incidence de la source lumineuse blanche est réglé sur une valeur faible, la résonance se produit à une longueur d'onde de résonance plus longue et une sensibilité élevée, mais avec une large largeur de bande comme montre la figure III.11.

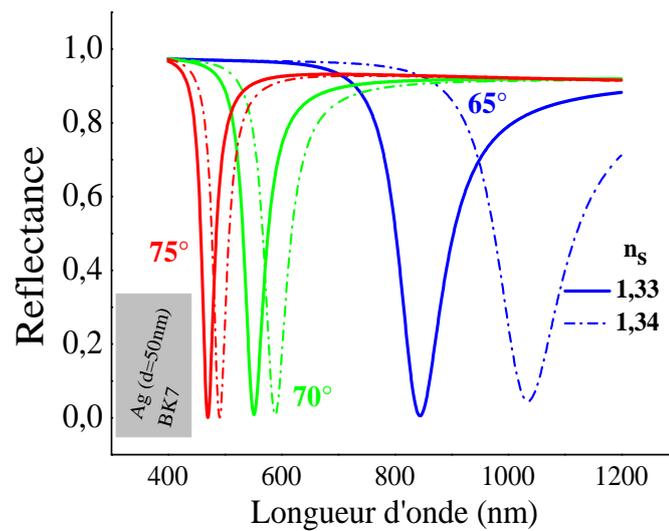


Figure. III.11. Les spectres de réflexion d'un capteur RPS en variant l'angle d'incidence.

Pour un angle d'incidence fixé, la position spectrale de la résonance des plasmons de surface se traduit par une chute de réflectivité due à l'absorption de l'énergie incidente dans l'interface métal/diélectrique dans le domaine visible du spectre. Les variations de la position spectrale de ce minimum vont donc nous informer sur l'évolution de l'interaction étudiée au niveau de la surface sensible [20].

A partir de la figure III.12, on peut voir que la sensibilité spectrale augmente rapidement avec la longueur d'onde, contrairement à la sensibilité angulaire. Généralement, pour les verres couramment utilisés (BK7, SF10 et SF11), la dispersion est faible, surtout aux faibles longueurs d'onde. Pour les faibles longueurs d'onde, le terme ($dn_p/d\lambda$) du dénominateur de l'équation (III-9) peut être négligé [20], ce qui est confirmé par la superposition des 3 courbes obtenues pour trois prismes différents (figure III.12).

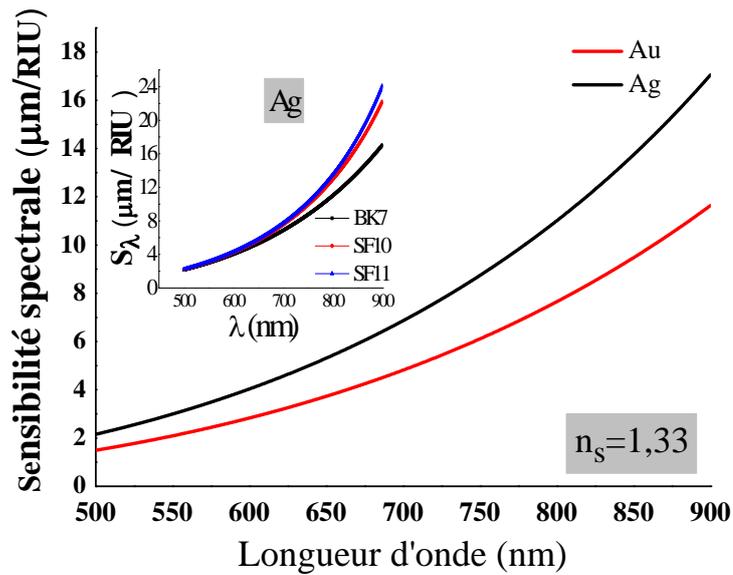


Figure. III.12. Sensibilité spectrale du capteur RPS calculée pour deux métaux différents (l'argent et l'or) déposés sur un prisme en BK7. La figure intérieure montre la sensibilité spectrale pour l'argent déposé sur différents prismes.

On remarque aussi que la sensibilité spectrale pour l'or et l'argent déposés sur un prisme en BK7 augmente en fonction de la longueur d'onde et elle est plus élevée pour ce dernier. La sensibilité s'est également avérée approximativement proportionnelle à $|\epsilon_m|$. Par conséquent, les capteurs contenant des couches d'argent peuvent atteindre une sensibilité plus élevée que ceux avec de l'or.

Il convient également de noter que S_λ , est proportionnel à n_s^{-1} [25]. Par conséquent, une sensibilité plus élevée peut être obtenue si l'indice de réfraction du milieu détecté est plus faible. Donc, les capteurs RPS avec interrogation spectrale fonctionnant dans l'air devraient être environ deux fois plus sensibles que ceux qui fonctionnent dans des milieux aqueux. Par contre, la sensibilité en interrogation angulaire augmente avec l'indice de réfraction du milieu couvrant pour aboutir à un maximum lorsque l'indice effectif du plasmon de surface est égal à l'indice du prisme [20] (voir le dénominateur de l'équation (III-8)). Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous:

Tableau III.1. Les valeurs de la sensibilité angulaire S_θ et spectrale S_λ d'un capteur RPS pour un prisme BK7 sur une couche d'argent, en fonction de l'indice de réfraction du milieu diélectrique couvrant

Milieu diélectrique	S_θ	S_λ
L'air	56.164(°/RIU)	12.042 (μm/RIU)
L'eau	115.714(°/RIU)	4.848 (μm/RIU)

La section suivante est consacrée au développement d'une approche numérique pour étudier la réponse d'un capteur RPS (la réflectivité de la lumière) entre la silice et une série de couches minces de nature très différente : métal (Ag), couche organique et milieu à sonder en se basant sur la configuration de Kretschmann-Raether.

III.6.3.3 Détection de molécules absorbantes

Notre étude est donc formée d'une structure multicouche. La configuration la plus simple est formée de trois milieux, chaque milieu est caractérisé par sa permittivité. Les relations de dispersion des plasmons ont montré que le phénomène de résonance des plasmons de surface dépend très fortement de la nature du diélectrique. Dans un milieu diélectrique, la présence d'un champ électrique entraîne le déplacement par rapport à leur position d'équilibre des charges positives et négatives de chaque atome, ou molécules. Cette séparation de charge sera directement proportionnelle au champ électrique appliqué. Le moment dipolaire induit s'écrit alors :

$$\vec{p} = \overline{\alpha} \vec{E} \quad (\text{III.10})$$

Dans le cas de solutions adsorbantes, la résolution de l'équation différentielle du mouvement de l'électron (modèle de Lorenz) permet de déterminer la polarisabilité $\overline{\alpha}$ ainsi que l'indice de réfraction [16, 26]:

$$\tilde{n}_s^2 = n_s + ik_s = \varepsilon_s^\infty + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} \quad (\text{III.11})$$

L'examen des expressions de l'indice de réfraction n_s et du coefficient d'absorption k_s montre leur dépendance avec la pulsation. L'indice de réfraction n_s varie faiblement avec ω . Par contre, k_s subit une évolution très importante autour de la pulsation de résonance comme le montre la figure. III.13.

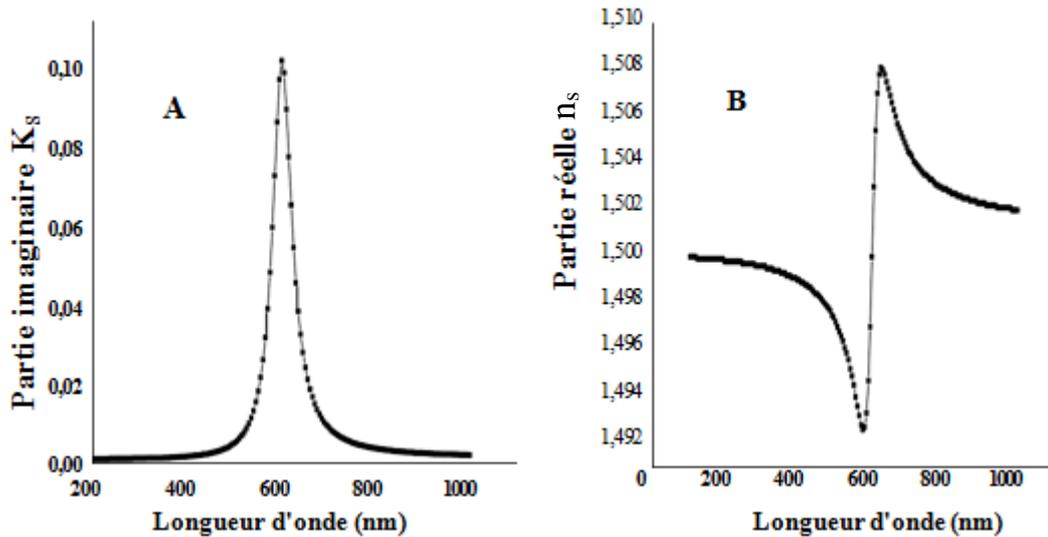


Figure. III.13. Parties imaginaire (a) et réelle (b) de la constante diélectrique d'une molécule absorbante calculée à l'aide des paramètres donnés dans réf [26].

L'augmentation de ε_s entraîne une augmentation de la composante tangentielle du vecteur d'onde plasmon de surface et, en conséquence la résonance nécessite un nouvel accord avec le vecteur d'onde de la lumière. Nous pouvons noter que beaucoup de paramètres affectent la constante diélectrique et par suite la réponse du capteur. Dans les figures III.14 nous avons montré l'effet de la concentration de la solution absorbante sur les réponses RPS du capteur. Il apparaît que la bande principale s'élargit à mesure que la concentration augmente. On peut remarquer aussi qu'il influe considérablement sur la position des pics, La réponse RPS se déplace vers le rouge avec l'augmentation du l'angle d'incidence [26].

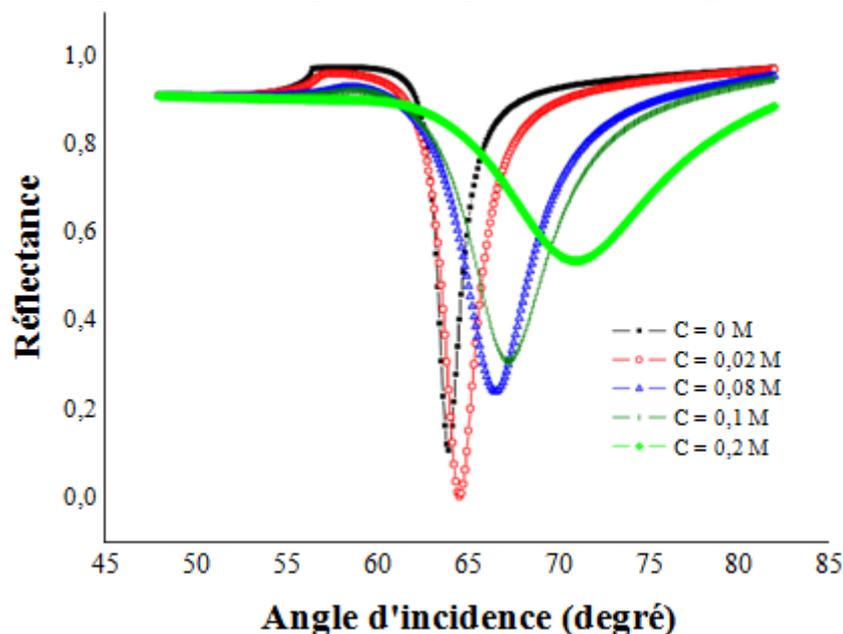


Figure. III.14. Variation de la réponse RPS calculé pour des solutions absorbantes de concentration différentes.

III.6.3.4 Détection de couches organiques

Les capteurs RPS utilisés pour la détection des objets organiques sont basés essentiellement sur l'utilisation des couches de récepteurs greffées sur le métal et permettent de réagir avec les molécules cibles. L'adsorption de l'analyte sur la surface par association ou dissociation des complexes va alors générer une couche organique d'épaisseur variable dont l'indice de réfraction sera différent du liquide porteur, ce qui va se traduire par une modification de la résonance plasmons. L'évolution au cours du temps de la couche organique change son indice, ce qui conduit au changement de la longueur d'onde de résonance. La formation de cette couche organique commence lors de la mise en contact de la zone sensible avec l'analyte. Cette couche sera formée en tenant compte des vitesses d'association K_a et de dissociation K_d du couple ligand-analyte [26].

Dans la figure. III.15, nous avons simulé la réponse RPS en fonction du temps de la formation de la couche organique pour une concentration 50nM. Il est évident que la longueur d'onde de résonance augmente avec le temps pour se stabiliser à une valeur λ_{max} . Cette valeur est liée à l'équilibre établi entre les deux processus d'association et de dissociation des molécules.

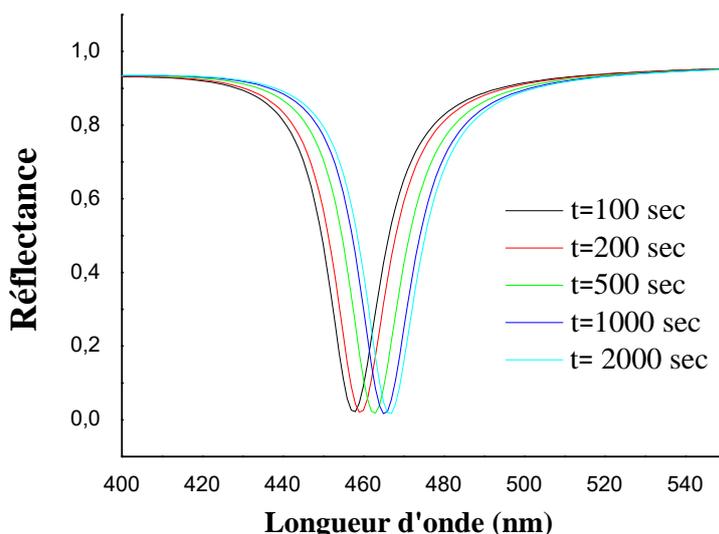


Figure. III.15. Cinétique de la réponse RPS en fonction du temps.

III.7 MODELISATION DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA REPONSE DU PLASMON

Dans les 20 dernières années, le RPS a été intensivement étudié et développé en technique utile pour sonder les changements en épaisseur et indice de réfraction qui ont permis la construction des sondes optiques mesurant la concentration des produits chimiques, l'humidité, la pression, la température, et les interactions biomoléculaires.

La température a des effets détériorant sur le spectre RPS ce qui entraîne la diminution de la sensibilité des sondes RPS [27-30]. Dans cette section, nous avons fait une simulation de l'effet de la température sur le capteur RPS en se basant sur la géométrie à deux et trois interfaces.

III.7. 1 Paramètres de conception et résultats pour capteur RPS ordinaire

Au début, nous allons discuter de façon exhaustive la réponse RPS en fonction de la température pour la configuration de kretchmann y compris les indices de réfraction du prisme, milieu d'analyse (eau) et la fonction diélectrique de la couche métallique [27].

III.7. 1.1 Propriétés thermo-optiques des matériaux

Les effets de la température sur la géométrie RPS se manifestent comme des changements (a) de l'indice de réfraction des couches de la géométrie et (b) de l'épaisseur.

De métal

L'effet de l'indice de réfraction du film métallique sur notre conception doit être étudié en détail car il est bien connu que les changements thermiques affectent ce facteur de manière significative. Pour expliquer l'effet en (a), nous décrivons la réponse diélectrique du métal en utilisant le modèle de Drude :

$$\varepsilon(\omega) = (n + ik)^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\omega_c)} \quad (\text{III.12})$$

Où ε , n et k sont la permittivité diélectrique et les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction du métal, respectivement, ω est la fréquence angulaire de l'onde électromagnétique, ω_p et ω_c representent la fréquence du Plasma et la fréquence de collision des électrons dans le métal, respectivement. La fréquence du plasma peut être trouvée en utilisant l'expression suivante.

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{m^*}} \quad (\text{III.13})$$

Où N et m^* sont la densité et la masse effective des électrons, respectivement. Ces deux paramètres sont dépendants de la température, cependant, la dépendance en température relativement très faible de m^* peut être négligée. Par conséquent, ω_p à une température donnée T peut être calculée en utilisant l'expression suivante:

$$\omega_p = \omega_{p0} [1 + \gamma(T - T_0)]^{-1/2} \quad (\text{III.14})$$

Où γ est le coefficient d'expansion du métal, et T_0 est la température de référence prise pour être la température ambiante. Comme nous avons vu précédemment, La fréquence de collision aura des contributions de diffusion phonon-électron, électron-électron :

$$w_c = w_{cp} + w_{ce} \quad (\text{III.15})$$

Et peut être modelé en utilisant les divers modèles de diffusion dans les littératures. Nous obtenons ainsi [27, 31-33] :

$$w_{cp}(T) = w_0 \left[\frac{2}{5} + 4 \left(\frac{T}{\theta} \right)^5 \int_{\theta}^{\theta/T} \frac{z^4 dz}{e^z - 1} \right] \quad (\text{III.16})$$

Où θ est la température de Debye et w_0 un constant. En outre, on a:

$$w_{ce}(T) = \frac{1}{12} \pi^3 \frac{\Gamma' \Delta}{\hbar E_F} \left[(k_B T)^2 + (\hbar w / 2\pi)^2 \right] \quad (\text{III.17})$$

La dépendance de la température sur l'épaisseur du film peut être modélisée en utilisant

$$d = d_0 [1 + \gamma' (T - T_0)] \quad (\text{III.18})$$

Avec le coefficient corrigé de dilatation thermique γ' , qui est donné comme:

$$\gamma' = \gamma \frac{(1 + \mu)}{(1 - \mu)} \quad (\text{III.19})$$

Où μ est le numéro de Poisson du film [34].

Ainsi les équations (III.12)-(III.19) fournit un modèle qui montre la dépendance de la température de ε .

Tableau III.2. Valeurs des paramètres utilisées [27]

Symbole	Signification	Valeur	Unité
Γ	Moyenne de surface de Fermi de la probabilité de diffusion	0.55	
γ	Coefficient d'expansion du métal	19	10^{-6} K^{-1}
Δ	Diffusion Umklapp partielle	0.73	
θ_D	Température Debye	220	K
E_F	Energie de Fermi	5.48	eV
\hbar	La constante de Planck	1.0546	10^{-34} J s
K_B	Constante de Boltzmann	1.3806	$10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
μ	Numéro de Poisson	0.32	

A partir de la figure III.16, nous pouvons constater que la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique du métal (argent) augmentent avec l'augmentation de la température, et on remarque aussi que la variation de la partie réelle est très faible. Par conséquent, l'introduction de la constante diélectrique dans l'équation de réflectivité permet d'évaluer l'effet de la température sur le spectre de réflectivité, les propriétés géométrique du champ électromagnétique à l'interface métal- diélectrique et les caractéristiques de performance du capteur RPS [35-37].

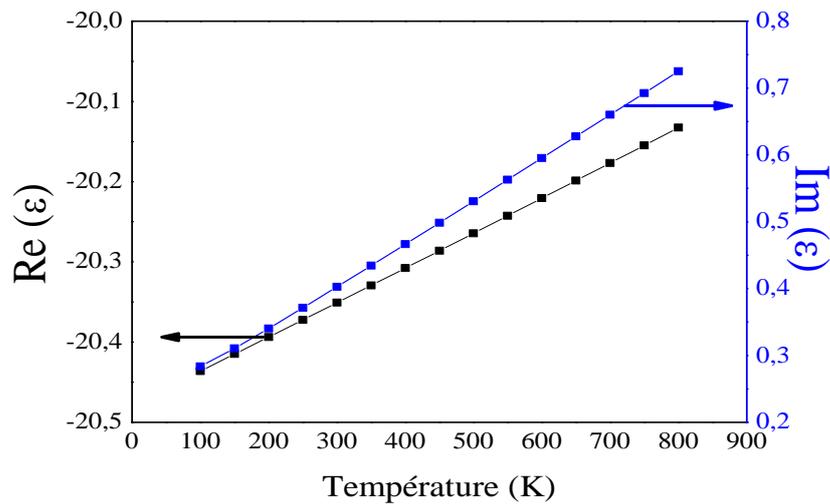


Figure. III.16. Variation de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique de l'argent avec la température pour une longueur d'onde incidente 632,8 nm

Figure III.17. A et B illustre les variations des constantes optiques n (indice de réfraction) et k (coefficient d'extinction) de l'argent, avec la température, pour les longueurs d'onde 500 nm, 632.8 nm et 760 nm. On peut voir clairement que la constante optique n augmente avec la température et la longueur d'onde, tandis que le coefficient d'extinction k diminue légèrement.

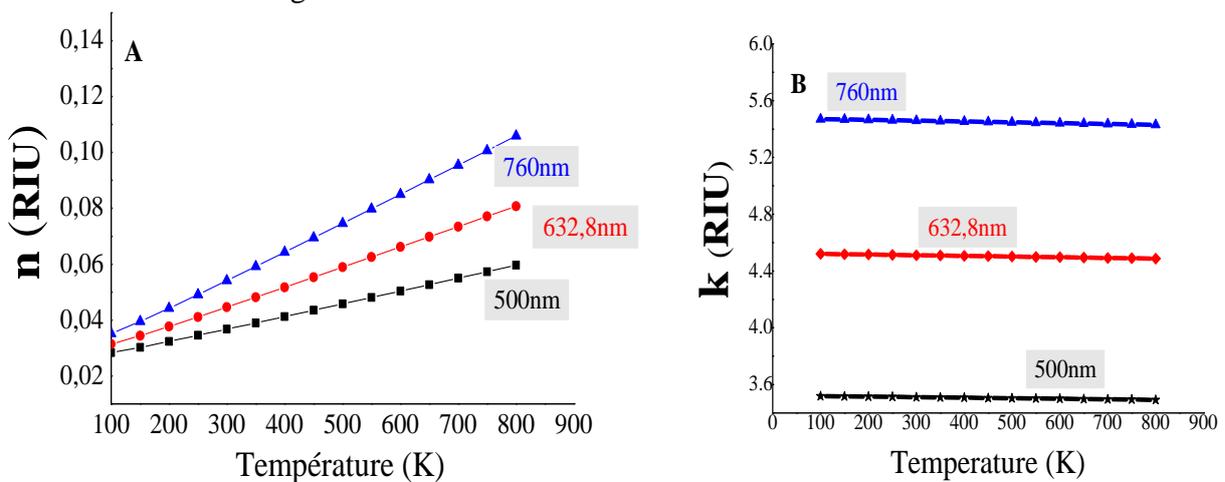


Figure. III.17. Variation des constantes optiques n et k avec la température pour les longueurs d'onde 500 nm, 632.8 nm et 760 nm.



De prisme

D'un point de vue pratique, l'indice de réfraction des verres optiques dépend fortement de la longueur d'onde. De même, le coefficient thermo-optique dn/dT est une fonction de la longueur d'onde. Le coefficient thermo-optique du verre de silice varie avec la longueur d'onde par la relation [35]:

$$2n_p(\lambda) \frac{dn_p}{dT}(\lambda) = GR + HR^2 \quad (\text{III.20})$$

$$R = \frac{\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_{ig}^2)} \quad (\text{III.21})$$

Où $n_p(\lambda)$ est l'indice de réfraction à la température ambiante et λ_{ig} est la longueur d'onde de la bande interdite de silice fondue. Les constantes optiques G et H sont respectivement liées au coefficient de dilatation thermique et au coefficient de température de la bande interdite excitonique. En prenant $G = -1.6548e^{-6}/K$, $H = 31.7794e^{-6}/K$, $\lambda_{ig} = 0.109 \mu m$, la figure III.18 montre la dispersion calculé du coefficient thermo-optique du verre de silice, dn_p/dT . La dépendance du coefficient thermo-optique de la longueur d'onde ressemble à une parabole, donc elle diminue rapidement dans la zone de courte longueur d'onde. Dans la gamme de longueurs d'onde de notre calcul (400nm à 1 μm), le coefficient thermo-optique diminue presque de 11%.

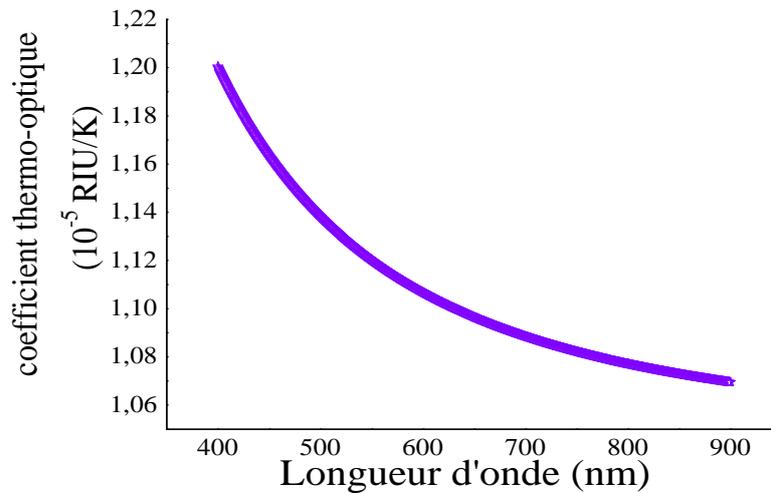


Figure. III.18. Variation du coefficient thermo-optique de la silice avec la longueur d'onde

Concernant l'effet de la température sur le prisme, nous considérons un prisme en verre optique BK7. La formule de dispersion du coefficient thermo-optique est utilisée en se basant sur le dérivé de l'équation de Sellmeier [36-39]:

$$\frac{dn_p(\lambda, T)}{dT} = \frac{n_p^2(\lambda, T_0) - 1}{2n_p^2(\lambda, T_0)} \left(D_0 + 2D_1\Delta T + 3D_2\Delta T^2 + \frac{E_0 + 2E_1\Delta T}{\lambda^2 - \lambda_{TK}^2} \right) \quad (\text{III.22})$$

Où T_0 est la température de référence (20 °C), ΔT est la différence entre T et T_0 . D_0, D_1, D_2, E_0, E_1 et λ_{TK} sont des constantes :

D_0	D_1	D_2	E_0	E_1	λ_{TK}
1.86E-6	1.31E-8	-1.37E-11	4.34E-7	6.27E-10	0.170

L'équation (III.22) est valable pour une plage de température de -100°C à 140°C et une gamme de longueurs d'onde allant de 0,3650 μm à 1,014 μm . La figure III.19 illustre la variation de l'indice de réfraction n_p et du dérivé dn_p/dT avec la température à des longueurs d'onde de 500 nm, 632,8 nm et 760 nm. Il est évident que l'indice de réfraction augmente faiblement avec la température. Cette relation indique que $n_p(T_0) \approx n_p(T)$ quand le changement de température n'est pas trop important. Ainsi, le verre optique n'est pas sensible aux changements de la température.

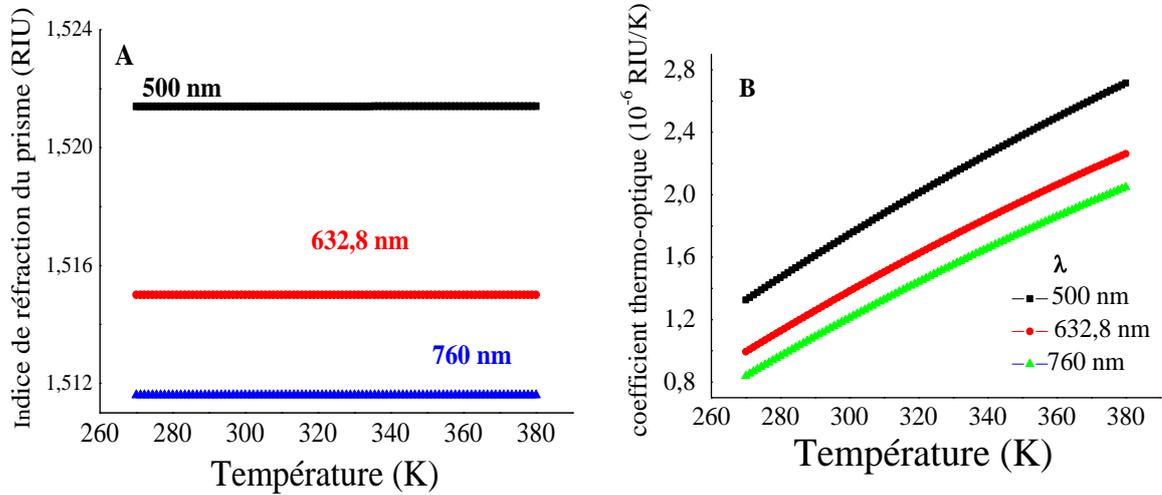


Figure. III.19. Influence de la température sur (a) l'indice de réfraction de verre et (b) ses dérivés pour les longueurs d'onde de 500 nm, 632.8nm et 760 nm.

✚ Du milieu d'analyse

Le dernier facteur à prendre en compte ici est la dépendance de l'indice de réfraction de l'analyte par la température. Puisque l'eau est le liquide le plus important, et largement utilisé comme solvant en chimie et en biosciences, nous choisissons dans notre simulation l'eau comme analyte où l'indice de réfraction d'eau (n_s) dépend de la longueur d'onde, la densité (ρ) et la température selon la relation de Lorentz – Lorentz obtenue par Scheibener et al [38-42]:

$$\left(\frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 1} \right) \frac{1}{\rho^*} = a_0 + a_1 \rho^* + a_2 T^* + a_3 \lambda^{*2} T^* + \frac{a_4}{\lambda^{*2}} + \frac{a_5}{\lambda^{*2} - \lambda_{UV}^2} + \frac{a_6}{\lambda^{*2} - \lambda_{IR}^2} + a_7 \rho^{*2} \quad (\text{III.23})$$

$$\rho^* = \rho / \rho_0; \rho_0 = 1000 \text{ kg} / \text{m}^3; \lambda^* = \lambda / \lambda_0; \lambda_0 = 0.586 \mu\text{m}; T^* = T / T_0; T_0 = 273.15 \text{ K}$$

Où ρ est la densité (en kg m^{-3}), λ est la longueur d'onde de la lumière (en μm) et T est la température de fonctionnement (en K). Les coefficients et constantes de la formulation sont:

a_0	0.243905091
a_1	9.53518094E-3
a_2	-3.64358110E-3
a_3	2.65666426E-4
a_4	1.59189325E-3
a_5	2.45733798E-3
a_6	0.897478251
a_7	-1.63066187E-2
λ_{UV}	0.229202
λ_{IR}	5.432937

Equation III.23 a déjà été validé par l'IAPWS (International Association Properties Water and Steam) pour une plage de température variant de 261 à 773 K, et des longueurs d'onde allant de 0,2 μm à 1,1 μm et une densité de 0 à 1060 kg m^{-3} .

La figure III.20 montre la variation de l'indice de réfraction de l'eau en fonction de la température pour trois valeurs différentes de longueur d'onde 500, 632,8 et 760 nm. Lorsque la température augmente de 273 à 373K, le taux de réduction de l'indice devient plus rapide. Il est évident qu'en réalité la température n'atteindra pas la marge la plus élevée et la plus basse de 0 à 100 °C.

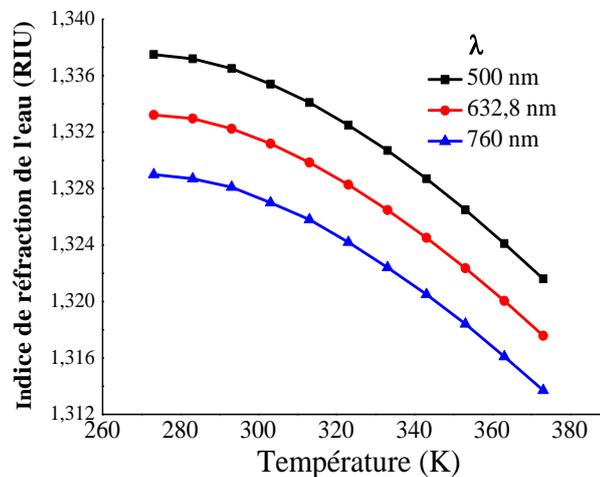


Figure. III.20. Effet de la température sur l'indice de réfraction de l'eau pour les longueurs d'onde: 500 nm, 632.8nm et 760 nm.

Maintenant nous simulons la dépendance de la position de résonance et de la sensibilité du capteur RPS par température sous le mode de fonctionnement angulaire.

III.7. 1.2 effet de la température sur la réponse spectrale et la sensibilité du capteur RPS

La figure III.21.A donne les courbes de réflectivité RPS simulées en fonction de l'angle d'incidence aux températures $T = 100, \dots, 800\text{K}$ et pour une longueur d'onde incidente fixe $\lambda = 632.8\text{nm}$, l'épaisseur du film d'argent est $d_0 = 50\text{ nm}$ à la température ambiante et l'analyte est l'eau, $n_s = 1,33$. Deux caractéristiques sont claires dans cette figure: (i) l'angle de résonance (θ_{res}) se déplace vers des valeurs plus grandes et (ii) la courbe R s'élargit, ce qui implique que la valeur absolue de la pente à n' importe quel θ fixe diminue lorsque la température (T) augmente. L'étude de l'effet de la température sur la sensibilité des capteurs RPS est basée sur l'équation (III. 8) [36,43-45], en supposant que seulement ϵ_{mr} varie significativement avec T . La figure III.21.B montre les résultats obtenus pour un film d'Ag à différentes longueurs d'onde incidentes. Comme illustré ces résultats, nous trouvons que la sensibilité à ce mode est très stable avec le changement de température, ceci est dû au fait que ϵ_{mr} varie relativement peu avec T comparé à la partie imaginaire de la fonction diélectrique des métaux [43].

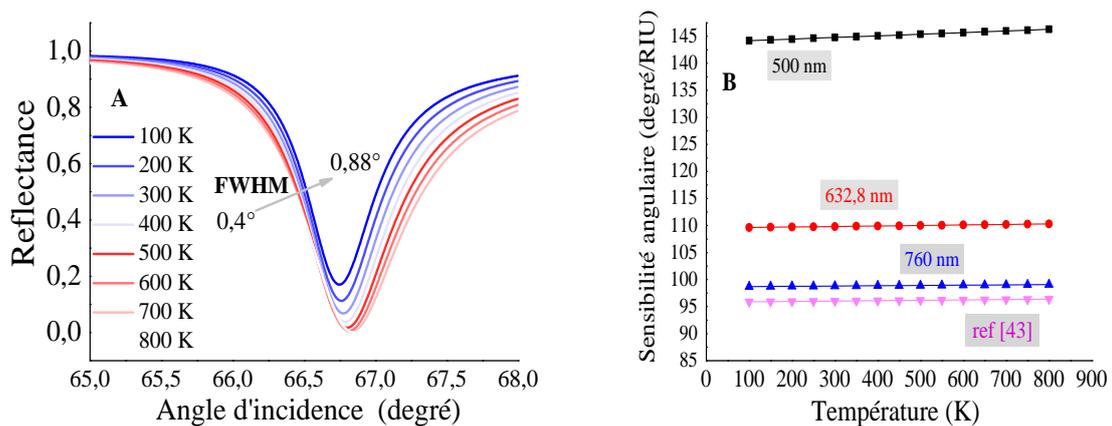


Figure.III.21. a) variation de la réflectivité avec l'angle d'incidence pour différentes températures b) variation de la sensibilité du capteur RPS avec la température sous un mode d'interrogation angulaire.

Dans ce qui suit, nous appliquons l'algorithme génétique (AG) pour optimiser les paramètres de performance du capteur RPS dans le mode d'interrogation angulaire en termes de longueur d'onde de fonctionnement. Après l'ajustement des variables de conception physiques, il est démontré que les capteurs RPS peuvent atteindre une performance plus élevée s'ils fonctionnent à des longueurs d'ondes plus longues comme indiqué dans le tableau III.3.

À travers les résultats de comparaison entre deux minéraux importants l'or et l'argent à 632,8 nm de longueur d'onde, montrent en clair que le dispositif à base d'argent s'avère plus efficace que d'utiliser une couche d'or malgré la sensibilité apportée par cette dernière, cela est dû à l'effet de la largeur de la bande RPS.

Cet élargissement détériore la résolution de la mesure et donc la limite basse de détection du système [46].

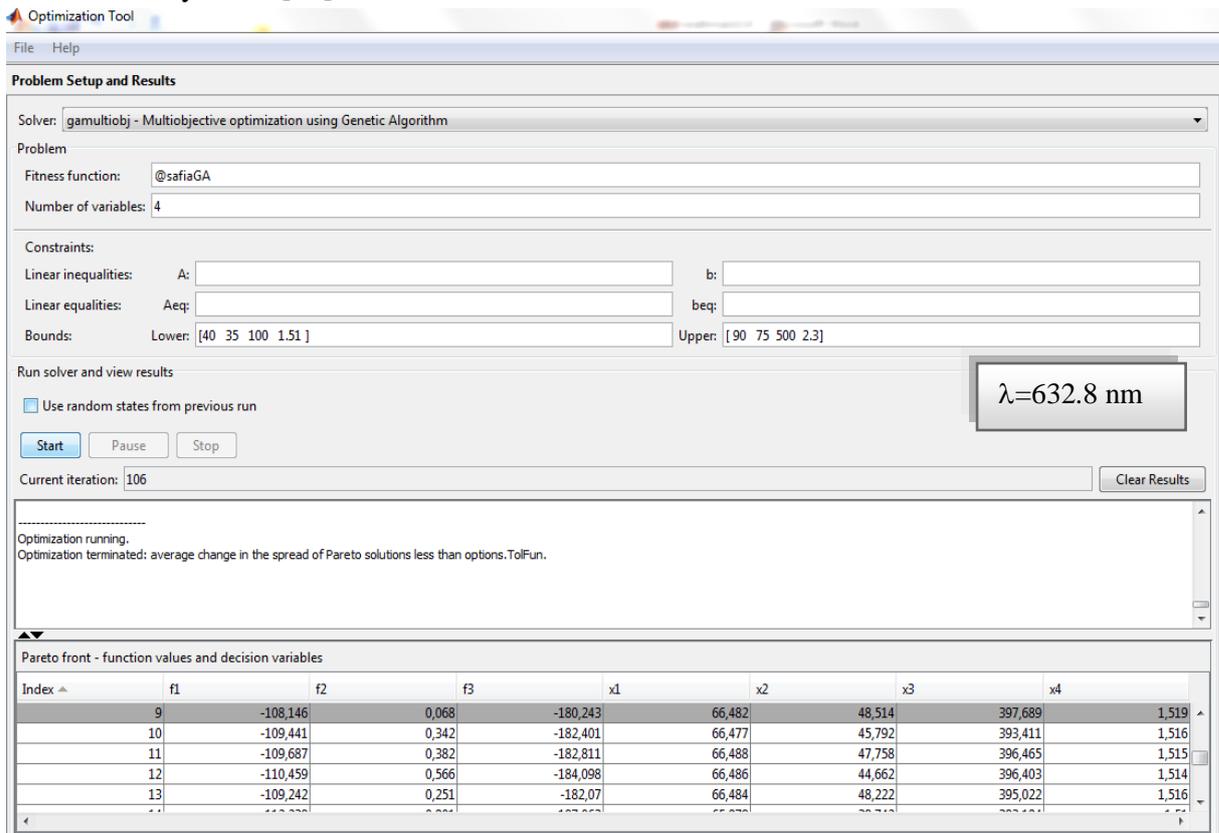


Figure. III.22. fenêtre de dialogue de l'algorithme génétique pour le capteur-RPS à base d'un film d'argent à 632.8nm.

Tableau III.3. L'optimisation des paramètres de performance d'un capteur RPS dans la gamme visible à 500, 632.8 et 760 nm respectivement.

Variables de conception	Ag			Au
	500nm	632.8nm	760nm	632.8nm
X1: L'angle de résonance θ_{res} (deg)	70.626	66.482	65.228	67.116
X2: L'épaisseur de la couche d'argent d_{Ag} (nm)	47.076	48.514	47.46	49.98
X3: La température T (K)	376.83	397.68	386.44	407
X4: L'indice de réfraction du prisme n_p (RIU)	1.521	1.519	1.511	1.51

Paramètres de performance				
F1: La sensibilité S_{θ} (deg/RIU)	145.30	108.14	98.97	112.14
F2: La réflectivité R (a.u.)	0.081	0.068	0.079	0.003
F3: Le facteur de mérite FOM (1/RIU)	126.35	180.24	247.43	169.91

Où FOM est défini comme le rapport entre la sensibilité S et la FWHM

La convergence de l'AG pour les fonctions optimale est représentée par les meilleurs paramètres qui permettent d'obtenir l'optimum des fonctions de fitness trouvés dans le Tableau suivant :

Tableau III.4. Les meilleurs paramètres utilisés dans l'application de l'algorithme génétique

Taille de la population	50
Méthode utilisée dans la sélection	Roulette (RWS)
probabilités de croisement P_C	0.8
Probabilité de mutation p_m	0.01

III.7. 2 Paramètres de conception et résultats pour le capteur RPS à base de dioxyde de titane

Le dioxyde de titane TiO_2 est un composé qui est largement utilisé dans de nombreux domaines essentiellement en raison de son grand indice de réfraction qui est au dessus de 2 ($n_{TiO_2}=2.4$) qui est beaucoup plus approprié dans les applications de détection de température [27]. Dans ces cas, nous étudions dans cette section l'utilisation pour notre capteur d'un film mince en TiO_2 ($d_2=50nm$, $n_2=2$) comme une couche intermédiaire (SF) entre le milieu environnant et la couche d'argent. La figure III.23 montre que n'importe quel changement dans l'épaisseur du SF affecte directement le vecteur d'onde de PS, et par conséquent θ_{min} , R_{min} et $\Delta\theta$, où θ_{min} se déplace vers un angle plus grand et R_{min} s'élève également à une épaisseur critique à $\approx 200nm$. Les résultats sont résumés dans le tableau III.5.

Il est confirmé que le vecteur d'onde de PS est fortement affecté par les changements en d_2 . Lorsque d_2 est supérieur à 200 nm, $d_2 > 2Lz$ est toujours satisfaite et la quantité d'onde PS pénétrant dans le milieu environnant est négligeable. Ici, le spectre RPS ne sera pas affecté par les changements dans le milieu environnant, suggérant que le changement de SF introduit un amortissement supplémentaire dans le système. Cet amortissement supplémentaire peut être provoqué par une augmentation de l'énergie PS transférée à la couche métallique lors de la redistribution du champ lorsque l'épaisseur de SF est augmentée, de sorte que la meilleure épaisseur est presque 50-100 nm.

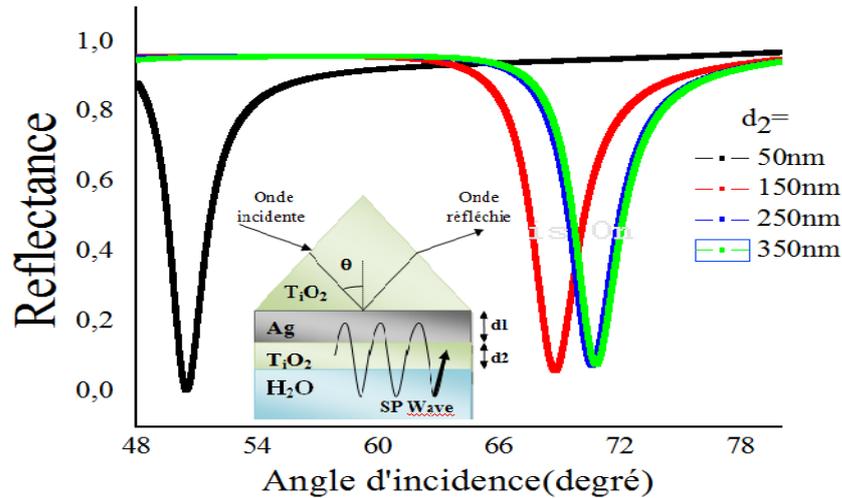


Figure. III.23. Effet de l'épaisseur du film sensible (TiO_2) sur le spectre RPS

Tableau III.5. Angle RPS et le minimum de réflexion RPS simulée, en termes d'épaisseur de la couche cible (SF).

L'épaisseur de couche cible (nm)	L'angle de résonance, θ_{res} (°)	Coefficient de réflexion minimum, R_{min} (a.u.)
50	50.439	6.74E-03
100	64.237	3.70E-02
150	68.732	6.27E-02
200	70.125	7.41E-02
250	70.575	7.83E-02
300	70.725	7.97E-02
350	70.777	8.02E-02
$d_{Ag} = 51.26nm, n_s = 1.33$		

La figure III.24 montre les résultats calculés sous la forme d'une série de courbes RPS pour des températures croissantes par un paliers de 100K à partir de 100K jusqu'à 600K, l'angle de résonance (θ_{res}) augmente dans la gamme de $48.61^\circ - 48.75^\circ$ alors que le minimum de réflexion diminue dans la gamme de $0,115$ à $9.65E-4$. La plus grande sensibilité aux variations de la température est observée pour les paramètres du spectre RPS (θ_{min} and R_{min}), comme on peut voir à travers la figure III.25 ($T-\theta_{min}$ and $T-R_{min}$).

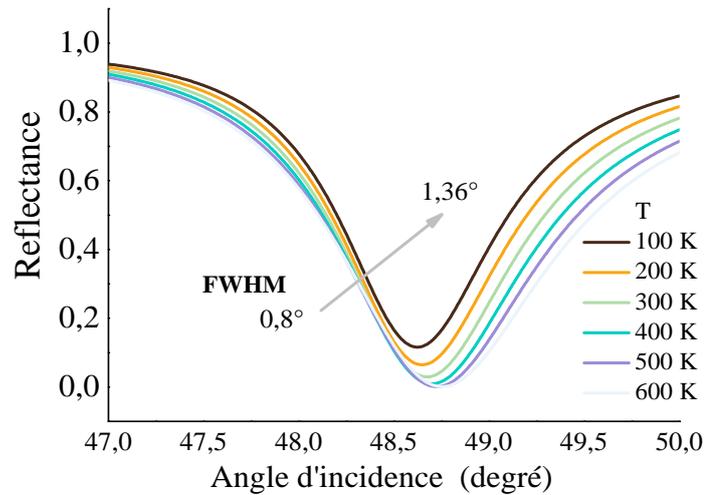


Figure. III.24. Variation de la réflectivité en fonction de l'angle d'incidence pour différentes températures

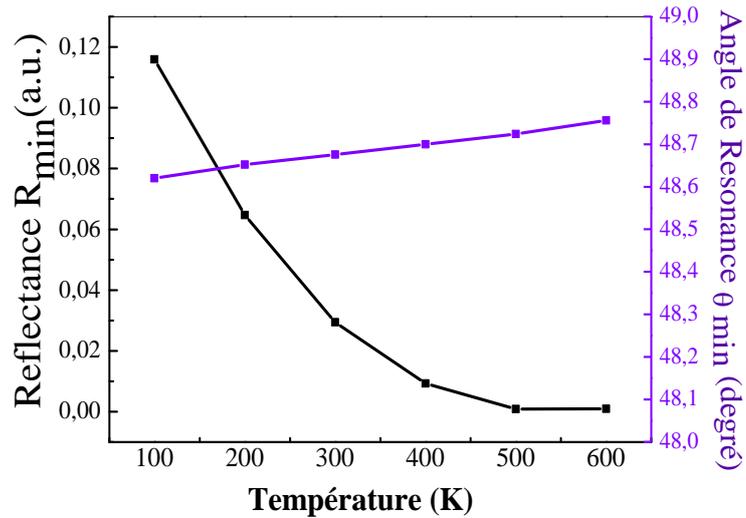


Figure. III.25. Paramètres du spectre RPS en fonction de la température

En général, les valeurs de température sont choisies au-dessus de la température ambiante, car pour les basses températures, la relation n'est pas linéaire et bien définie et donc présentait des fluctuations [27]. Notons aussi que le dioxyde de titane (TiO₂) est un matériau anisotropique et l'indice de réfraction ordinaire dépendant de la température est donné par la relation empirique suivante [40, 47]:

$$n_{TiO_2}(\lambda, T) = n_{TiO_2}(\lambda) + \frac{dn}{dT}(T - T_0) \quad \text{(III.24)}$$

$$n_{TiO_2}(\lambda) = \sqrt{5.913 + \frac{0.2441}{\lambda^2 - 0.0803}} \quad (\text{III.25})$$

$$\frac{dn}{dT} = 1.2e^{-7T} - 6.5e^{-5} \quad (\text{III.26})$$

T et T₀ (température ambiante) sont en degré Celsius.

La figure III.26 illustre la variation de l'indice de réfraction du TiO₂ en fonction de la température et pour une longueur d'onde 632.8 nm. On remarque que l'augmentation de la température entraîne une diminution de l'indice de réfraction de dioxyde de titane.

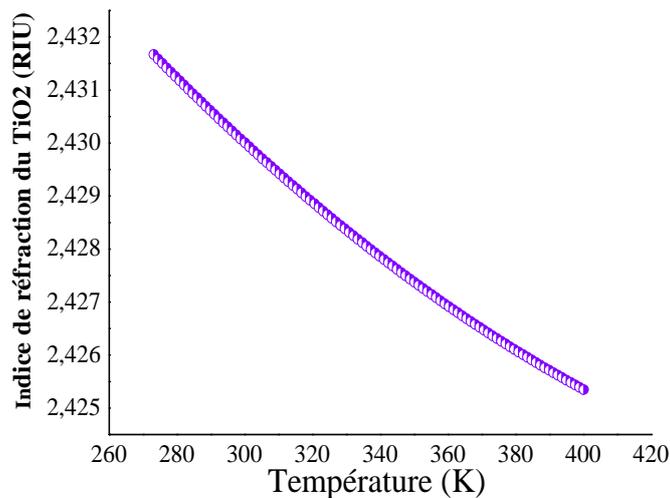


Figure. III.26. Variation de l'indice de réfraction du TiO₂ en fonction de la température

III.8 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la réponse d'un capteur RPS en présence d'un analyte soumis à un écoulement laminaire. Cet écoulement a été réalisé à l'aide d'une cellule microfluidique. Cette dernière ayant pour fonction, d'une part d'amener plus rapidement les espèces cibles à proximité de la surface du capteur, et d'autre part de contrôler la cinétique d'hybridation des molécules cibles avec les ligands. Nous avons utilisé ici « modèle de Langmuir » pour décrire les réactions cinétiques en surface du capteur que nous avons couplées avec les mécanismes de transport de masse. Pour cela, nous avons introduit les équations de la mécanique de fluide et du transport de masse par les équations advection/diffusion, ces équations aux dérivées partielles sont résolues par la méthode de volume finie. Nous avons ainsi obtenus les réponses numériques de capteurs RPS en fonction du temps et en couplant directement les calculs de réflectivité optique développés au chapitre II avec la modélisation de l'écoulement laminaire. La réponse du détecteur est proportionnelle à la masse de l'analyte attachée. D'autre part, l'effet de la fluctuation de la température sur le biocapteur RPS est étudié à la fin de ce chapitre pour une géométrie à deux et trois interfaces.

Cet effet se manifeste comme des changements de l'épaisseur et l'indice de réfraction des couches dans la géométrie.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Guiducci, "Surface Plasmon Resonance Based Systems", John Wiley & Sons, Inc, 2011.
- [2] M. Corr, A.E. Slanetz, L.F. Boyd, M.T. Jelonek, S. Khilko, B.K. Al-Ramadi, Y.S. Kim, S.E. Maher, A.L.M. Bothwell, And D.H. Margulies, "T Cell Receptor-Mhc Class I Peptide Interactions: Affinity, Kinetics, And Specificity". *Science* 265, 946, (1994).
- [3] R. Karlwon Et Al. /*Journal of Immunological Methods* 183 (1995) 43-49.
- [4] H. Raether, "Surface Plasmons On Smooth And Rough Surfaces And On Gratings", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1988.
- [5] L. Wu, H. S. Chu, W. S. Koh, And E. P. Li, "Highly Sensitive Graphene Biosensors Based On Surface Plasmon Resonance", 5 July 2010 / Vol. 18, No. 14 / *Optics Express* 14395.
- [6] R. W.Glaser, "Antigen-Antibody Binding And Mass Transport By Convection And Diffusion To A Surface: A Two Dimensional Computer Model Of Binding And Dissociation Kinetics", *Analytical Biochemistry* 213, 152-161 (1993).
- [7] C. A. Moreira Da Silva, E. N. Macêdo And J. N. Nonato Quaresma, "Analysis Of A Convection-Diffusion-Reaction Problem In A Surface-Based Biosensor Using The Method Of Lines", 14th Brazilian Congress Of Thermal Sciences And Engineering, November 18-22, 2012, Rio De Janeiro, Rj, Brazil.
- [8] R. Hansen, H. Bruus, T.H. Callisen, O. Hassager, "Transient Convection, Diffusion, And Adsorption In Surface-Based Biosensors", *Langmuir*, Vol.28, Pp.7557-7563, 2012.
- [9] D.G. Myszka, X. He, M. Dembo, T.A. Morton, B. Goldstein, "Extending The Range Of Rate Constants Available From Biacore: Interpreting Mass Transport- Influenced Binding Data", *Biophys. J.*, Vol.75, Pp.583-594, 1998.
- [10] K.T. Radulović, I.M. Jokić, M.P. Frantlović, Z.G. Djurić, « Numerical Simulation Of Transient Response Of Chemical And Biological Micro/Nanofabricated Sensors Operating In Multianalyte Environments », Proc. 29th International Conference On Microelectronics (Miel 2014), Belgrade, Serbia, 12-14 May, 2014.
- [11] T. Gervais, K.F. Jensen, "Mass Transport And Surface Reactions In Microfluidic Systems", *Chem. Eng. Sci.*, Vol.61, Pp.1102-1121, 2006.
- [12] T.M. Squires, R.J. Messinger, S.R. Manalis, "Making It Stick: Convection, Reaction, And Diffusion In Surface-Based Biosensors", *Nat. Biotechnol.*, Vol.26, Pp.417-426, 2008.

- [13] J. Homola, "Surface Plasmon Resonance Sensors For Detection Of Chemical And Biological Species", Chem. Rev. 2008, 108,462-493.
- [14] J. Homola, "Surface Plasmon Resonance Based Sensors"; Springer:Berlin, Germany, 2006.
- [15] X. Zhang, H. Ju, J. Wang, "Electrochemical Sensors, Biosensors And Their Biomedical Applications", First Edition ,Elsevier Inc, 2008.
- [16] M. Kanso, « Modélisation, Réalisation Et Caractérisation D'un Capteur Plasmonique A Fibre Optique : Effets De La Rugosité, Des Réactions De Surface Et De La Cinétique Dans Un Système Microfluidique », Thèse De Doctorat, Université De Nantes, 2008.
- [17] C. Guiducci "Surface Plasmon Resonance Based Systems Advanced", Bioengineering Methods Laboratory SPR.
- [18] D. G. Myszka, X. He, M. Dembo, T. A. Morton, And B. Goldstein, "Extending The Range Of Rate Constants Available From Biacore: Interpreting Mass Transport-Influenced Binding Data", Biophysical Journal Volume 75 August 1998 583–594.
- [19] R. Hansen, "Theoretical And Experimental Analysis Of Adsorption In Surface-Based Biosensors", Ph.D. Thesis, 2012 January.
- [20] E. Maillart, "Développement d'un système optique d'imagerie en résonance de plasmons de surface pour l'analyse simultanée de multiples interactions biomoléculaires en temps réel", (Doctoral dissertation, Paris 11) 2004.
- [21] S. Roh, T. Chung, And B. Lee, B, "Overview of the characteristics of micro-and nano-structured surface plasmon resonance sensors", Sensors, 11(2), 1565-1588 (2011).
- [22] G. Gupta And J. Kondoh, "Tuning and sensitivity enhancement of surface plasmon resonance sensor". Sensors and Actuators B: Chemical, 122(2), 381-388, 2007.
- [23] J. Homola And M. Piliarik, "Surface plasmon resonance (SPR) sensors. In Surface Plasmon Resonance based Sensors"; Homola, J., Ed.; Springer: Berlin, Germany, 2006; Volume 4, pp. 45-67.
- [24] M. Nakkach , "Imagerie multidimensionnelle en mode de résonance de plasmons de surface de structures de biopuces: expérience et modélisation", (Doctoral dissertation, Paris 11), 2012.
- [25] J. Homola, "On the sensitivity of surface plasmon resonance sensors with spectral interrogation", Sensors and Actuators B: Chemical, 41(1-3), 207-211, (1997).
- [26] K. Balaa, "Capteur A Fibre Optique Basé Sur Le Principe De Résonance De Plasmons De Surface : Optimisation Pour La Détection D'espèces Chimiques", Thèse De Doctorat, Université De Nantes, 2007.
- [27] S. K. Ozdemir, G. Turhan-Sayan, "Temperature Effects on Surface Plasmon Resonance: Design Considerations For An Optical Temperature Sensor", Journal Of Technology, Vol. 21, No. 3, March 2003.

- [28] J. A. McKay And J. A. Rayne, “Temperature Dependence Of The Infrared Absorptivity Of The Noble Metals,” *Phys. Rev. B*, Vol. 13, Pp. 673–684, 1976.
- [29] R. T. Beach And R. W. Christy, “Electron-Electron Scattering In The Intraband Optical Conductivity Of Cu, Ag, And Au,” *Phys. Rev. B*, Vol. 16, Pp. 5277–5284, 1977.
- [30] H. P. Chiang, P. T. Leung, And W. S. Tse, “Optical Properties Of Composite Materials At High Temperatures,” *Solid State Commun.*, Vol. 101, Pp. 45–50, 1997.
- [31] H.-P. Chiang, P.T. Leung and W.S. Tse, “Optical Properties Of Composite Materials At High Temperatures”, *Solid State Communications*, Vol. 101, No. 1, Pp. 45-50, 1997.
- [32] Lei Gao And Zhen-Ya Li, “Temperature Dependence Of Nonlinear Optical Response In Metal/Dielectrics Composite Media”, *Solid State Communications*, Vol. 107, No. 12, Pp. 751-755, 1998.
- [33] L. Kai-Qun, W. Lai Ming, Z. Dou-Guo, Z. Rong-Sheng, W. Pei, Lu Yong-Hua, Ming Hai, “Temperature Effects On Prism-Based Surface Plasmon Resonance Sensor”, Vol.24, No.11(2007) 3081.
- [34] S. Herminghaus And P. Leiderer, “Surface Plasmon Enhanced Transient Thermoreflectance,” *Appl. Phys. A*, Vol. 51, Pp. 350–353, 1990.
- [35] L. Kai-Qun, W. Lai-Ming, Z. Dou-Guo, Z. Rong-Sheng, W. Pei, L. Yong-Hua & M. Hai, “Temperature effects on prism-based surface plasmon resonance sensor”. *Chinese Physics Letters*, 24(11), 3081, (2007).
- [36] M. Zekriti, «Traitement théorique des capteurs à base de la résonance des plasmons de surface en configuration bimétallique », (2013).
- [37] C. S. Moreira, A. M. N. Lima, H. Neff & C. Thirstrup, “Temperature-dependent sensitivity of surface plasmon resonance sensors at the gold–water interface”. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(2), 854-862, 2008.
- [38] H. Esmailzadeh, E. Arzi, F. Légaré & A. Hassani, “Boundary integral method to calculate the sensitivity temperature error of microstructured fibre plasmonic sensors”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(32), 325103, (2013).
- [39] A. K. Sharma, H. S. Pattanaik & G. J. Mohr, “On the temperature sensing capability of a fibre optic SPR mechanism based on bimetallic alloy nanoparticles”. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(4), 045104, (2009).
- [40] T. Srivastava, R. Da & R. Jha, “Highly sensitive plasmonic temperature sensor based on photonic crystal surface plasmon waveguide. *Plasmonics*”, 8(2), 515-521, (2013).
- [41] R. Fernández-Prini & R. B. Dooley, “The International Association for the Properties of Water, and Steam”. Erlangen, Germany (1997).
- [42] P. Schiebener, J. Straub, J. M. H. Levelt Sengers & J. S. Gallagher, “Refractive index of water and steam as function of wavelength, temperature and density”. *Journal of physical and chemical reference data*, 19(3), 677-717 (1990).

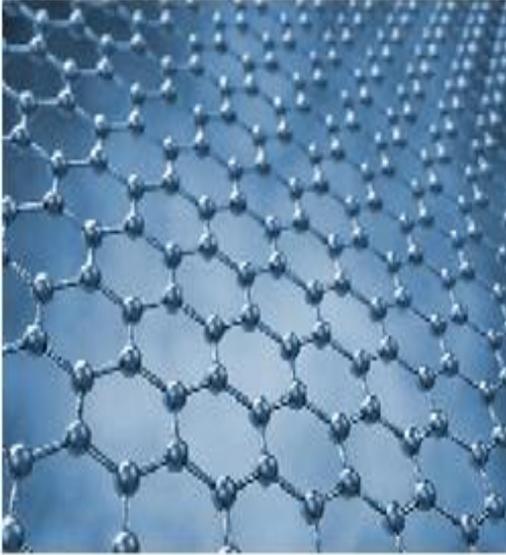
[43] H. P. Chiang, Y. C. Wang, P. T. Leung & W. S. Tse, "A theoretical model for the temperature-dependent sensitivity of the optical sensor based on surface plasmon resonance". *Optics communications*, 188(5-6), 283-289, (2001).

[44] J. Homola, I. Koudela, S.S. Yee, *Sensors and Actuators B* 54, 16, (1999)

[45] C. Chen, C. H. Li, H. P. Chiang, Y. C. Liu, P. T. Leung & W. S. Tse, "Temperature dependence of the sensitivity of a long-range surface plasmon optical sensor". *Applied Physics A*, 89(2), 377-380, (2007).

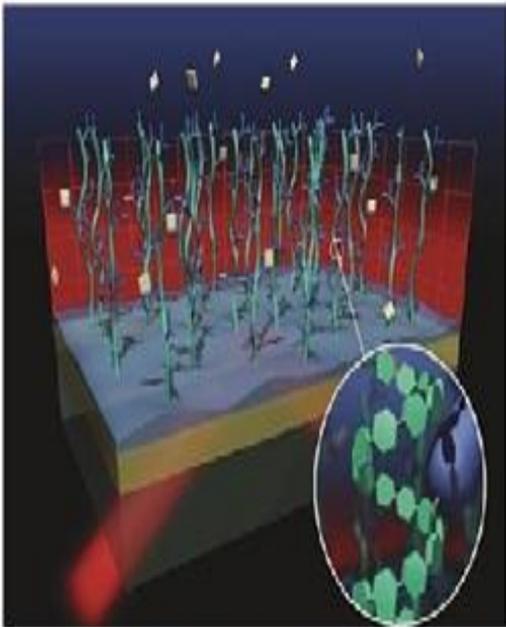
[46] A. Shalabney and A. Ibrahim, "Figure-of-merit enhancement of surface plasmon resonance sensors in the spectral interrogation." *Optics Letters* 37.7 (2012): 1175-1177.

[47] C. Bonnand, "Couplage fort entre plasmons de surface et excitons de semiconducteur organique" (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I), (2006).



Chapitre IV

Biocapteur de
résonance Plasmon de
surface localisé



IV.1 INTRODUCTION

Les nanoparticules métalliques sont des monocristaux, aux dimensions intermédiaires entre les échelles atomique et macroscopique, constitués de quelques dizaines, à plusieurs milliers d'atomes [1]. Ces particules sont souvent composées de métaux nobles tels que le cuivre, l'argent ou l'or. Lorsqu'elles sont excitées par un champ électromagnétique, les nanoparticules produisent une absorption intense attribuée à l'oscillation collective des électrons sur la surface de la particule, appelée résonance de Plasmon. La fréquence de résonance dépend fortement de la taille, de la forme, du matériau et de l'environnement des particules. En modifiant ces caractéristiques, la fréquence peut être décalée sur une large gamme de longueurs d'onde, ce qui rend les nanoparticules attractives comme matériaux fonctionnels pour de nombreuses applications. Certains exemples comprennent des dispositifs électroniques et optiques, des capteurs chimiques et biologiques, le transport optique d'énergie et l'ablation thermique. Les expérimentistes ont été capables de synthétiser des particules colloïdales uniformes pendant un certain temps. Des nouvelles techniques expérimentales ont récemment produit des nanoparticules coeur /coquille avec une taille et une forme cohérentes. Une forte résonance plasmonique est observée lorsque la particule stratifiée est composée de silice et de métal noble, qui peut être déplacé en ajustant l'épaisseur relative du matériau de noyau et de coquille. La géométrie de la sphère concentrique des particules permet le contrôle des propriétés optiques de manière hautement prédictive, ce qui en fait une nouvelle classe de matériaux capables d'adapter le rayonnement aux régimes de longueurs d'onde visibles et infrarouges [2]. Nous étudierons dans ce chapitre, les propriétés des nanoparticules métalliques en commençant par étudier l'effet de confinement diélectrique sur la réponse optique. Des études ont été menées sur les nanoparticules sphériques, les nanoparticules sphériques à coques et les nanoparticules non sphériques (ellipsoïde). Donc, nous insisterons particulièrement sur l'origine et les propriétés remarquables de la résonance des plasmons de surface (RPS) et de sa dépendance avec la taille, la forme, des nanoparticules, la température et le couplage des nanoparticules. D'autre part, de fait de la relation des dimensions des nanoparticules avec la section efficace d'extinction totale. On utilise l'approche basée sur AG pour optimiser la maximisation σ_{ext} pour trois classes couramment utilisées de nanoparticules d'argent déjà cités.

IV.2 HISTORIQUE

Au cours des dernières décennies, la nanotechnologie est devenue l'un des principaux domaines d'intervention à la recherche au développement scientifiques et on pense qu'elle constituera une technologie habilitante le XXI^e siècle. Les particules d'or et d'argent avec des diamètres à l'échelle nanométrique montrent des couleurs très brillantes. Ces couleurs vives ont fasciné les gens pendant de nombreux siècles. Un exemple d'une application historique la belle coupe de Lycurgus fabriquée à l'époque romaine - maintenant au musée de Bretagne, Londres (Figure IV.1). Les couleurs proviennent de nanoparticules métalliques incorporées dans le verre.

Aux endroits où la lumière est transmise à travers le verre, elle apparaît rouge, aux endroits où la lumière est dispersée près de la surface, la lumière diffusée apparaît verdâtre [3].



Figure. IV.1. La Coupe de Lycurgus éclairée [3].



Figure. IV.2. Fenêtres en verre des églises médiévales

Plus tard au moyen-âge, des nanoparticules d'or et de cuivre (rouge) ou d'argent (jaune) ont été utilisées pour colorer les fenêtres des cathédrales (par exemple Freiburg Münster, Allemagne) (figure. IV.2) [4]. Cependant, la fabrication et l'utilisation des nanoparticules sont restées essentiellement empiriques pendant de nombreux siècles et ce n'est qu'en 1857, lorsque Faraday a rapporté une étude systématique de la synthèse des couleurs de l'or colloïdal. Il a préparé le premier échantillon pur d'or colloïdal, qu'il a appelé "l'or activé". Il a utilisé du phosphore pour réduire une solution de chlorure d'or et a démontré que la couleur de la solution était due à la taille des particules d'or.

En 1905, Maxwell Garnett a formulé la première description théorique de ces résultats qui relie la couleur à la taille et à la fraction volumique des NP à l'intérieur du verre.

Enfin, le travail pionnier de Gustav Mie en 1908 [5] a proposé que l'interaction de la lumière avec NPs en Ag puisse provoquer des oscillations collectives des électrons libres communément appelé *plasmons de surface*. Les pics apparaissent dans les spectres d'extinction lorsque les plasmons de surface sont excités par le champ électrique de la lumière incidente dans des conditions de résonance. Avec l'intérêt croissant pour les nanoparticules, de nouvelles propriétés des nanoparticules ont été découvertes, qui est exploitées dans la technologie actuelle [6].

IV.3 APPLICATIONS DE NANOPARTICULES METALLIQUES

Les applications des nanostructures sont nombreuses et les plus importantes:

IV.3.1 Dans le domaine d'électronique

Les nanoparticules métalliques ont des propriétés électriques intéressantes, qui été étudiées afin de réduire la taille des dispositifs électroniques au niveau nanoscopique. Si les particules sont arrangés à environ 1 nm l'une de l'autre, des jonctions tunnel à très faible capacité sont créés, ces dernières ont été utilisées pour concevoir des nanotransistors. [7]. Cet effet a également été appliqué pour construire des capteurs d'humidité basés sur des structures hybrides de micro-organismes et de nanoparticules [8].

Un réseau ordonné de nanoparticules métalliques peut également être utilisé comme filtre de polarisation avec une excellente stabilité thermique et optique. En raison d'une forte diffusion des nanoparticules, ils peuvent améliorer l'efficacité des photodétecteurs à semi-conducteurs minces par un couplage amélioré de la lumière dans la zone de détection [9].

IV.3.2 Dans le domaine de médecine et de biologie

Les nanoparticules d'or et d'argent occupent une place importante dans le domaine de médecine et de biologie en raison de leurs propriétés spécifiques. Essentiellement, les nanoparticules colloïdes d'argent présentent des propriétés antibactériennes et cet effet a été utilisé en médecine dès la fin du 19ème siècle comme une mesure anti-infectieuse sous la forme de gouttes nasales et de remèdes contre le rhume. Cependant, cette application de nanoparticules d'argent est maintenant remplacée par l'utilisation d'antibiotiques, en raison de l'effet secondaire appelé argyrie, entraînant une peau grise métallique des patients prenant les nanoparticules. Cependant, l'application principale des nanoparticules en biologie est dans le biodiagnostic, où ils ouvrent de nouvelles méthodes de détection des molécules, en particulier dans le dépistage des acides nucléiques, des protéines et de certaines petites molécules biologiquement applicable [4].

Dans une autre part, et en ces dernières années, les nouvelles technologies médicales utilisent les nouveaux types de particules d'or sont constitués d'un noyau diélectrique (silice) recouvert d'une fine couche d'or (coquille). comme un nouvel outil contre le cancer, où il a été utilisé comme un outil alternatif à la technique chirurgicale conventionnelle qui peut provoquer des effets secondaires, des risques de complications et de plus longues périodes de récupération affectant donc plus largement la vie du patient. Ces particules sont sensibles à la longueur d'onde particulière de la lumière et provoquent un effet de chauffage suffisant pour détruire les cellules cancéreuses. (Figure. IV.3) [10].

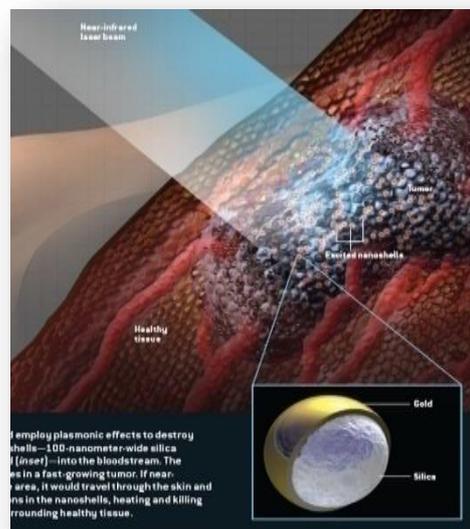


Figure. IV 3. Thérapie plasmonique de cancer [11]

Des capteurs LRPS et des nanoparticules d'argent ont été appliqués avec différentes monocouches auto-assemblées de thiolate (SAM) pour fournir une sélectivité chimique pour la détection de composés organiques volatils (VOCs). Les spectres LRPS des nanoparticules d'argent ont été décalés en raison de la liaison et pour la détection, ils devraient être mesurés en tant que signal de réponse [12].

Aslan et. al, a fait un rapport sur la détection de la glucose par résonance plasmonique de l'or nanoparticules en 2004 [12, 13]. Leur capteur basé sur l'agrégation et la dissociation des particules d'or de 20 nm. L'absorption plasmonique a été décalée en raison de l'interaction de la nanoparticule et du glucose et la gamme de réponse est de $\mu M \rightarrow mM$ de glucose dans de nombreux échantillons biologiques.

Salmonella a été détectée à l'aide de RPSL et Au NP_s. Dans ce cas, la petite zone de contact entre la nanoparticule et les bactéries était la cause de l'interaction à courte distance du champ électrique local et des bactéries. Par conséquent, les signaux RPS ont été déplacés à une valeur plus élevée qui peut être expliquée par la théorie de Mie et la théorie des milieux efficaces. Donc, ce sont des méthodes alternatives pour la détection de Salmonella [12, 14]

IV.4 PROPRIETES OPTIQUES DU RPSL DANS LES NP_s METALLIQUES

La réponse optique des nanoparticules de métaux nobles est caractérisée par une bande d'absorption due à l'excitation collective des électrons de conduction au sein des nanoparticules (Résonance de Plasmon de Surface Localisée: RPSL). Ce phénomène physique traduit l'effet de confinement diélectrique (Voir Chap.1) qui modifie les propriétés optiques du métal. Ces propriétés sont fortement influencées par la taille et la forme des nanoparticules ainsi que par la nature du milieu hôte. Dans cette section nous nous intéresserons à décrire les

propriétés optiques d'une nanoparticule métallique piégée dans un milieu diélectrique homogène.

IV.4.1 Constante diélectrique d'un système confiné

Les métaux nobles tels que le cuivre, l'argent et l'or ont une structure électronique plus complexe: ils possèdent une bande de valence $(n-1)d$ complètement remplie et seulement un électron sur la couche externe ns ($5d^{10}6s^1$ pour l'or, $4d^{10}5s^1$ pour l'argent, $3d^{10}4s^1$ pour le cuivre). Dans le matériau massif, les électrons s sont délocalisés dans le réseau cristallin et forment un gaz d'électrons quasi-libres. La contribution des électrons de la bande s à la fonction diélectrique du métal est donc bien décrite par la fonction de Drude. Par contre, il existe une transition électronique dite les transitions interbandes ou hybride faisant passer un électron de la couche d pleine vers la couche s à demi remplie, Des transitions interbandes des niveaux de coeur peu profonds appartenant à la bande d vers des niveaux de la bande de conduction situés au-dessus du niveau de Fermi sont alors mises en jeu à partir d'un seuil d'énergie suffisamment bas pour être atteint avec des photons, du domaine visible ou du proche UV (figure IV.4) [15]. Le seuil interbande Ω_{ib} est défini comme l'énergie minimale nécessaire pour exciter un électron du haut de la bande d vers le premier niveau au-dessus du niveau de Fermi [16].

Ceci se traduit par une évolution de la fonction diélectrique au voisinage de ces transitions que le modèle de Drude ne prend pas en compte.

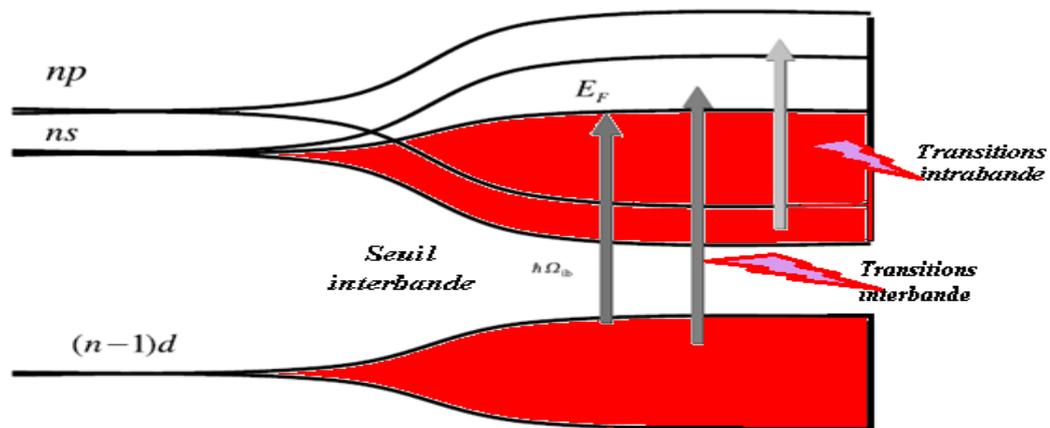


Figure. IV.4. Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles. Les deux types de transitions reportés (intrabande et interbande) peuvent correspondre à des énergies de photons appartenant au domaine du visible au proche UV.

En conséquence, la constante diélectrique pour les métaux peut s'écrire comme la somme de deux termes:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^D(\omega) + \varepsilon^{IB}(\omega) \quad (\text{IV.1})$$

Le premier terme représente la composante intrabande, et le second correspond à la composante interbande de la constante diélectrique. Cette constante diélectrique, définie comme une polarisabilité microscopique moyennée sur le volume de la nanoparticule est modifiée en fonction des dimensions réduites et de l'existence d'une surface. Par conséquent, elle ne peut plus être assimilée à celle du métal massif. Ces modifications sont à l'origine d'effets de taille intrinsèques [17-21]. Les effets de taille apparaissent comme des corrections et, dans les propriétés optiques se manifestent essentiellement par une augmentation du taux de collision optique des électrons intervenant dans le modèle de Drude. Pour une sphère de rayon R , le taux de collision total s'écrit alors [17,18] :

$$w'_c(R) = w_c + A \frac{v_f}{R} \quad (\text{IV.2})$$

Où v_f est la vitesse de Fermi des électrons et A est un facteur de proportionnalité proche de l'unité.

La constante diélectrique interbande du métal est faiblement modifiée jusqu'à des tailles de l'ordre de 2nm. Pour le domaine de taille discuté ici, la conséquence principale du confinement quantique sur le constant diélectrique est donc la modification du taux de collision optique. Elle peut s'écrire:

$$\varepsilon(w, R) = 1 - \frac{w_p^2}{w(w + i(w_c + Av_f/R))} + \varepsilon^{IB}(w, R) \quad (\text{IV.3})$$

On peut obtenir l'expression de la constante diélectrique d'un métal confiné à partir de le constant diélectrique expérimentale et de l'équation (IV.3):

$$\varepsilon(w, R) \cong \varepsilon_{\text{exp}}(w) + w_p^2 \left(\frac{1}{w^2 + w_c^2} - \frac{1}{w^2 + w_c'^2(R)} \right) + i \frac{w_p^2}{w} \left(\frac{w'_c(R)}{w^2 + w_c'^2(R)} - \frac{w_c}{w^2 + w_c^2} \right) \quad (\text{IV.4})$$

La largeur à mi-hauteur du spectre peut être exprimée de façon approximative sous la forme [15]:

$$\Gamma = w_c + \frac{Av_f}{R} + \left(\frac{w_r^3}{w_p^2} \right) \varepsilon_1^{IB}(w_r) \quad (\text{IV.5})$$

La largeur de la résonance ne dépend donc pas uniquement du taux de collision électronique modifié mais également de la partie imaginaire de la fonction diélectrique interbandes au voisinage de la résonance plasmon.

IV.4.2 RPSL dans les sphères solides

Les nanoparticules d'or et d'argent ont été le sujet presque exclusif de la recherche en plasmonique car elles supportent des résonances plasmon de haute qualité à des fréquences

optiques. Ceci est, en partie, dû à la densité élevée des électrons de conduction dans ces matériaux: plus il y a d'électrons impliqués dans une oscillation plasmonique, plus la force de rappel électrostatique est grande et donc plus la fréquence de résonance est grande. Tout aussi important, les pertes en argent et en or sont relativement faibles, du moins par rapport aux autres métaux. Le cuivre, par exemple, peut également supporter des résonances de plasmon à des fréquences optiques, mais ces résonances sont faibles car les plasmons sont rapidement dissipés par des pertes dans le métal. L'argent, en effet, a les plus faibles pertes, et donc les plus fortes résonances plasmon, de tous les matériaux connus. D'autres matériaux peuvent produire des résonances plasmon dans d'autres gammes de fréquences mais nous nous limiterons ici à des plasmons à des fréquences optiques et approximatives. Dans cette gamme spectrale, les nanoparticules d'or et d'argent peuvent être conçues pour produire des résonances à n'importe quelle fréquence désirée [21].

IV.4.2.1 L'effet de composition

Nous allons d'abord étudier l'effet de la composition des nanoparticules sur la réponse optique. Pour cela, nous choisirons trois types de métaux nobles les plus communs: l'or, le cuivre et l'argent.

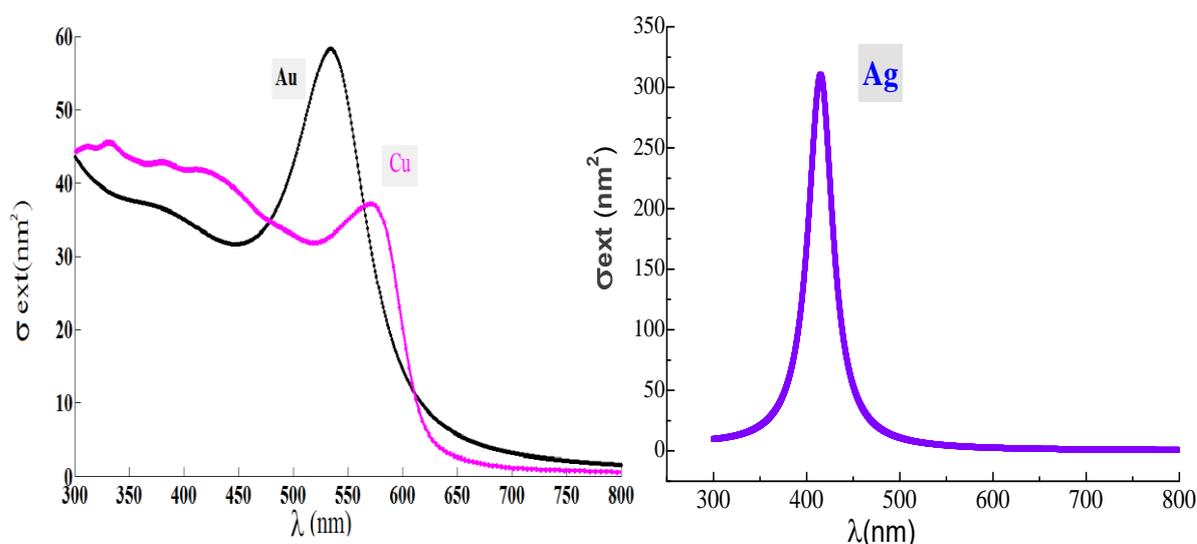


Figure. IV.5. Spectres de section d'extinction calculés de particules métalliques sphériques Au; Ag; Cu. Avec $2R = 10 \text{ nm}$ dans une matrice de verre (SiO_2), $A=1$

En observant les spectres d'extinction de la figure IV.5 pour le même rayon de 5nm piégés dans une matrice de verre (SiO_2 , $\epsilon_m=2.25$), nous remarquons que la résonance plasmon des nanoparticules d'or et de cuivre est décalée vers les grandes longueurs d'onde comparée à la résonance des nanoparticules d'argent. Ce décalage est dû aux propriétés optiques de l'argent qui possède une perméabilité avec une partie imaginaire plus faible que dans le spectre du visible [22]. En plus, l'élargissement et l'amortissement de la bande RPS dans le cuivre sont beaucoup plus importants.

Dans le cas des nanoparticules d'or ou de cuivre, pour lesquels le seuil interbande est situé à une énergie inférieure à celle de la résonance de Mie, le couplage du plasmon avec les transitions interbandes est particulièrement important. Ce couplage est responsable de l'élargissement et amortissement important de la RPS. Ces deux facteurs directement corrélés à $\text{Im} [\epsilon_{\text{ib}}(\omega_{\text{RPS}})]$ [16]. Au contraire, pour la nanoparticule d'argent, on n'observe pas de couplage du plasmon avec les transitions interbandes car le seuil interbande est beaucoup plus élevé que la position de la RPS. Comme indiqué dans le tableau 1:

Tableau 1. Caractéristiques physiques des trois métaux nobles.

Nature de nanoparticules métalliques	Au	Cu	Ag
l'énergie du seuil interbande (eV) [16, 6]	1.85 (range visible)	1.9 (range visible)	3.85 (proche UV)
la bande RPS (eV)	2.32 (534nm)	2.18 (569.8nm)	2.9 (415nm)

L'énergie du seuil interbande pour l'or est assez proche de celle du cuivre mais bien plus élevée dans le cas de l'argent.

IV.4.2.2 L'effet de taille

Le problème de l'interaction d'une particule sphérique de taille arbitraire avec une onde plane monochromatique a été traité dès 1908 par Gustav Mie [5].

Dans la figure IV.6, nous avons calculés les sections efficaces d'extinction d'une nanoparticule sphérique d'argent par la théorie de Mie et l'approximation dipolaire que nous avons mentionné précédemment dans le premier chapitre (voir les équations de (I.23) à (I.33)). Pour des nanoparticules avec des dimensions faibles devant la longueur d'onde λ de lumière excitant ($\lambda \gg 2R$), seulement le terme dipolaire de l'équation de Mie contribue à la section efficace d'extinction σ_{ext} des nanoparticules. La théorie de Mie se réduit alors à:

$$\sigma_{ext} = \frac{9V\epsilon_m^{3/2}}{c} \frac{w\epsilon_2(w)}{[\epsilon_1(w) + 2\epsilon_m]^2 + (\epsilon_2(w))^2} \quad (\text{IV.6})$$

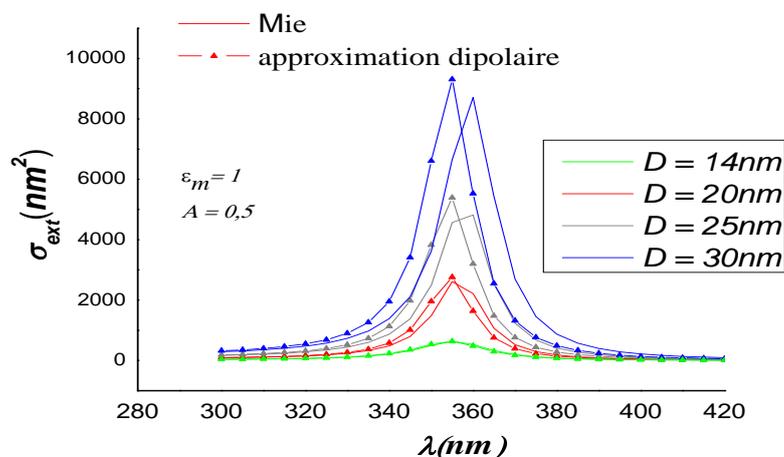


Figure. IV.6. Sections efficaces d'extinction d'une nanoparticule sphérique d'argent calculés par la théorie de Mie et l'approximation dipolaire en fonction de la taille de nanoparticule.

De cette approximation la résonance se produit quand $\varepsilon_1(w) \approx -2\varepsilon_m$ si ε_2 est petite ou dépend faiblement de w . La largeur de bande et la taille de crête sont rudement déterminées par $\varepsilon_2(w)$. Cependant, dans l'approximation dipolaire, il n'y a aucune dépendance de taille excepté la variation de l'intensité due à la dépendance du volume V au rayon R de particule. La figure IV.7(a) montre les spectres d'absorption des nanoparticules d'argent de différentes tailles. L'absorption de plasmon apparaît clairement et ses maximums se déplacent vers le rouge avec l'augmentation de diamètre de particules ($\lambda_{\max} = 386, 373, 363, 357$ et 352 nm pour les particules 80, 60, 40, 20 et 10 nm).

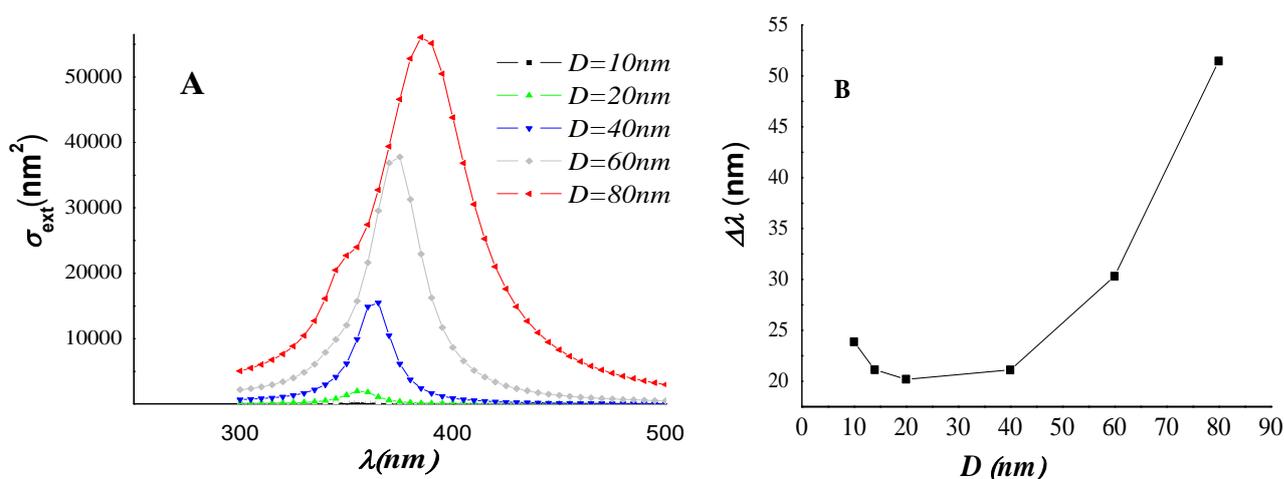


Figure. IV.7(a). Résultats de Mie pour le spectre d'extinction des nanoparticules sphériques d'argent ayant des diamètres entre 10 – 80nm. (b). Largeur de bande de plasmon en fonction de diamètre de particules.

La figure. IV.7(b) montre la dépendance entre la largeur de bande de plasmon et le diamètre de particules. De cette courbe on peut voir que la largeur diminue d'abord avec l'augmentation de la dimension de particule puis augmente pour un minimum ~ 22 nm.

Pour les plus grands nanoparticules ($2R > 25$ nm) la section efficace d'extinction dépend également des modes multipolaires d'ordre élevées dans l'équation de Mie et le spectre d'extinction est alors également dominé par l'absorption de quadripôle et d'octuple aussi bien comme la diffusion. Ces modes plus élevés d'oscillation dépendent explicitement des dimensions de particules, et avec l'augmentation de la taille, le maximum d'absorption et d'extinction est décalé à une plus longue longueur d'onde et la largeur de la bande augmente.

Toute l'absorption de la bande de plasmon est alors la superposition de toutes les oscillations multipolaires à différentes énergies. L'excitation des modes d'ordre plus élevées est expliquée en termes de polarisation non homogène des nanoparticules par le champ électromagnétique comme la taille de particule devient comparable à la longueur d'onde du rayonnement excitant. L'élargissement de la bande de plasmon est alors habituellement attribué aux effets de retardement. D'autre part, l'augmentation de la largeur de bande ou d'une manière équivalente la perte plus rapide de la cohérence de la résonance de plasmon a pu qualitativement également être décrite comme le résultat des interactions entre le dipôle et le quadripôle (et les ordres les plus élevées) des mouvements oscillants des électrons, et ainsi détruire la cohérence de phase [1].

Comme nous avons vu précédemment, pour des petites particules la surface se comporte comme un diffuseur additionnel parce que, le libre parcours moyen des électrons devient comparable à la taille des particules. Alors, les interactions des électrons de conduction avec la surface de particules dominant dans ce cas, et le taux de collision dépend alors du rayon R de particules (équation IV.2). Ce modèle donne une meilleure compréhension physique sur l'absorption de plasmon, particulièrement pour les effets des tailles intrinsèques.

La figure. IV.8 montre la décomposition de l'extinction pour des particules de diamètre 20 et 60nm à des contributions d'absorption et de diffusion. Pour le cas d'une nanoparticule de 20nm, la contribution de diffusion est petite, et chacune des trois courbes a une dépendance semblable à la longueur d'onde. Cette situation change nettement pour les particules de diamètre 60nm. Ici nous voyons que la diffusion est plus importante que l'absorption pour les longueurs d'onde plus longue que 350 nm.

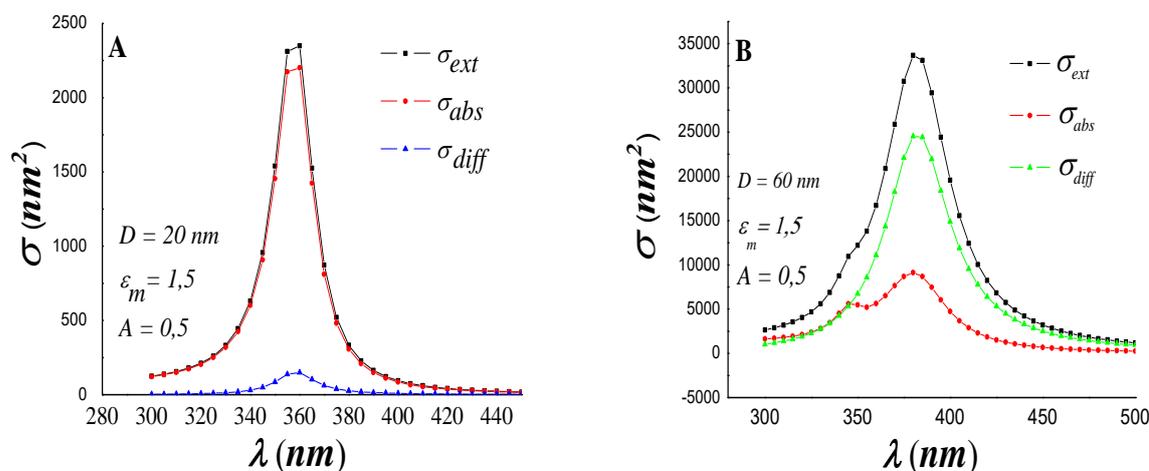


Figure. IV.8. Résultats de la théorie de Mie pour des nanoparticules sphériques 20 (a) et 60nm (b), montrant la décomposition de la section efficace d'extinction à des contributions diffusion et absorption.

La contribution de diffusion est considérablement plus décalée vers le rouge que l'absorption, ainsi nous voyons que le décalage vers le rouge et l'élargissement du spectre de l'extinction quand la taille des particules augmente est due en grande partie à la croissance de diffusion.

IV.4.2.3 Effet de couplage des nanoparticules métalliques en interaction

L'oscillation des plasmons de surface dans les nanoparticules métalliques est rigoureusement changée si les particules sont emballées en forte densité dans un milieu réactif de sorte que les différentes particules sont électroniquement couplées entre eux.

Théoriquement, lorsque les nanoparticules sphériques d'argent sont suffisamment proches l'une de l'autre, le couplage électromagnétique de ces particules devient efficace pour des distances particule-particule plus petit de cinq fois le rayon de particule ($d < 5R$, où d est la distance entre particules et R est le rayon des particules) et peut mener aux spectres d'extinction compliqués selon la taille et la forme de l'agrégat formé des nanoparticules, Cet effet est négligeable si $d > 5R$ [23, 24]. Puisque le couplage entre particules est plus fort que le couplage dans le milieu environnant, la théorie de Mie développée pour les solutions très diluées et les particules isolées ne peut pas décrire le spectre optique d'absorption.

IV.4.2.3.1 Théorie de milieu effective de Maxwell Garnett

La théorie de milieu effective proposé par J. C. Maxwell Garnett [22, 25, 26] a été appliquée avec succès à ce problème pour expliquer le comportement optique d'absorbance des nanoparticules métalliques emballés dans un milieu réactif. La théorie de maxwell Garnett est strictement valide dans la limite quasistatique ($2R \ll \lambda$) avec des petites distances entre particules mais peut être généralisée à divers formes des particules.

Les propriétés optiques des petites particules sont principalement déterminées par deux contributions, propriétés des particules agissant comme individus bien isolés et les propriétés collectives de l'ensemble entier. Dans un ensemble de grand nombre de particules, les interactions électromagnétiques entre les particules jouent un rôle important pour offrir une description satisfaisante de l'oscillation des plasmons de surface. Tandis que les particules métalliques isolés sont caractérisés par leurs propriétés matérielles, longueurs caractéristiques, les formes géométriques, les particules agrégés sont caractérisés par leur facteurs de remplissage, détails de la structure géométriques, etc. le facteur de remplissage f est donné par:

$$f = \frac{V_{particule}}{V_{échantillon}} \quad (IV.7)$$

En appliquant la théorie de Lorentz de propriétés diélectriques aux nanoparticules (figure. IV.9), on peut écrire l'expression du champ électrique efficace à la position d'une particule donnée comme le champ local de Lorentz,

$$E_{local} = E_{Maxwell} + E_s + E_{proche} \quad (IV.8)$$

Où $E_{Maxwell}$ est le champ incident, E_s est le champ dû à la polarisation autour de la sphère, et E_{proche} est le champ dû aux dipôles à l'intérieur de la sphère.

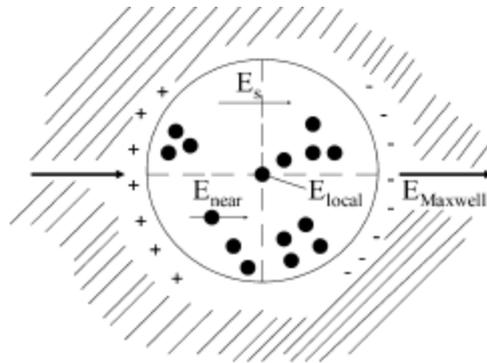


Figure. IV.9. Concept de la sphère de Lorentz appliqué à la matière de la nanoparticule [24].

Sous une telle situation, $E_{proche} = 0$ quand les champs de diffusion de toutes les particules dans la sphère de Lorentz sont annulés par l'interférence au centre de sphère, mais le champ E_s est pris en compte et est donné par:

$$E_s = \frac{4\pi}{3} P \quad (IV.9)$$

Le champ local peut être utilisé pour déduire l'expression de la polarisation (P):

$$P = \sum_i N_i \alpha_i E_{local}(i) \quad (IV.10)$$

Où α_i est la polarisabilité de la particule numérotée par i . La polarisabilité d'une particule sphérique avec une fonction diélectrique ε et un rayon R est définie comme suit:

$$\alpha = \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} R^3 \quad (IV.11)$$

Si l'approximation quasistatique est satisfaite, le système peut être remplacé par *un milieu effectif*. Le milieu effective acte approximativement comme un matériel homogène et peut être décrit par *la fonction diélectrique effective*, $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{1,eff} + i\varepsilon_{2,eff}$, de l'échantillon. La relation de Clausius Mossotti décrit la relation entre ε_{eff} et α [25, 26]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} R^3 \quad (IV.12)$$

En introduisant le facteur de remplissage f , l'équation précédente peut être également exprimée sous la forme :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (IV.13)$$

En traitant un matériel composé de deux inclusions équivalentes, la formule de Maxwell Garnett est changée à la forme:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_m}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_m}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m} \quad (IV.14)$$

Les figures. IV.10 (a) et (b) montrent les parties réelles et imaginaires du constant diélectrique effectif en fonction de la fréquence angulaire pour différents facteurs de remplissage.

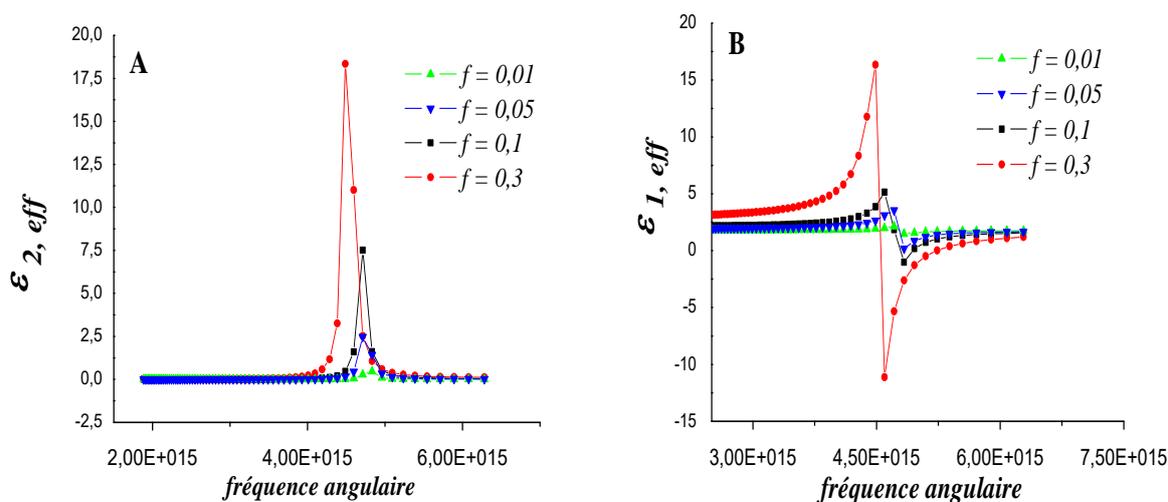


Figure. IV.10. (a) Partie imaginaire et (b) réelle de la fonction diélectrique effective $\epsilon_m=1.7$

Les courbes ont été obtenues en supposant que ϵ_m est réel et constant. De la figure IV.10, on peut observer que la fréquence angulaire de résonance présente un déplacement vers les faibles énergies en fonction du facteur de remplissage.

La figure. IV.11 montre le spectre d'absorption calculé dans le cadre de la théorie de Maxwell Garnett pour différents facteurs de remplissage. Pour les très bas facteurs de remplissage, les expressions de Maxwell Garnett se réduisent à la théorie de Mie dans la limite quasistatique. À un plus haut remplissage, un déplacement vers le rouge et un élargissement du RPS est prévu et est montré dans la figure. IV.11.

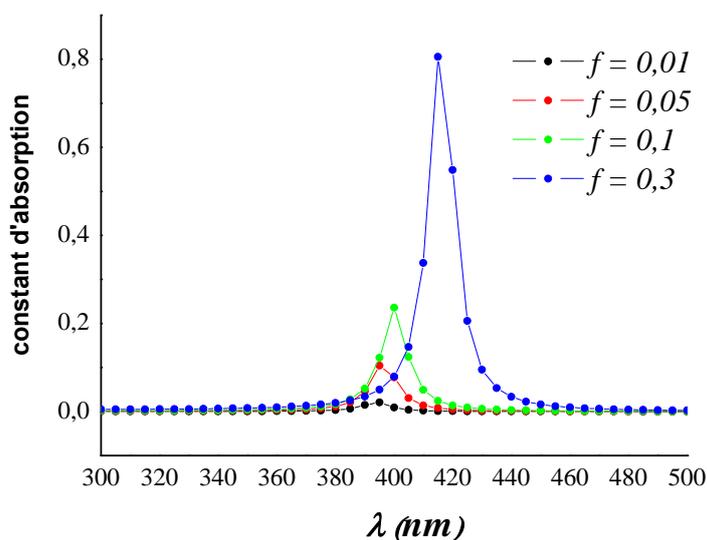


Figure. IV.11. Spectre d'absorption calculé dans le cadre de la théorie de Maxwell Garnett pour différents facteurs de remplissage.

La dérivation de Maxwell Garnett est fondée sur l'hypothèse des champs homogènes dans et en dehors des nanoparticules et limitée à des bas facteurs de remplissage f . La théorie de Maxwell Garnett est seulement valide pour les ensembles dilués de particules, qui

couplent électroniquement entre eux à travers un champ lointain. Si les particules sont très proches selon leur champ proche, la théorie échoue.

IV.4.2.3.2 Effet de la distance entre nanoparticules:

Dans l'approche de Maxwell Garnett, nous avons vu qu'une description plus simple des agrégats de nanoparticules peut être réalisée en utilisant des approximations de milieu effective, où l'agrégat est remplacé par un objet efficace qui a une constante diélectrique uniforme quand la densité globale est suffisamment basse et la polarisabilité des particules n'est pas très élevée. Cependant, pour les très proches particules, la théorie de Maxwell Garnett ne peut pas être adoptée pour décrire le couplage entre ces particules.

Le cadre général pour modéliser la réponse optique d'une collection de sphères implique la solution cohérente de la réponse de chaque particule au champ incident et aux champs diffusés par les autres particules. Les particules sphériques des matériaux non magnétiques avec des tailles plus petites que la longueur d'onde de la lumière répondent principalement au composant dipolaire électrique du champ local. Par conséquent, quand les nanoparticules ne sont pas espacées trop étroitement, la réponse d'un agrégat au rayonnement électromagnétique peut être déterminée par la solution cohérente des polarisations dipolaires électriques, de chaque sphère dans le domaine de la lumière incidente et la somme des champs dipolaires des autres particules [26-31]. Dans cette section, nous sommes intéressés à la diffusion de la lumière par chaînes linéaires unidimensionnelles.

Le champ $E_{s,j}$ diffusé par un dipôle j dans la direction transversale est [28, 31] :

$$E_{s,j} = k^3 \alpha_j E_j e^{ikr} \left(\frac{1}{kr} - \frac{1}{(kr)^3} + \frac{i}{(kr)^2} \right) \quad (\text{IV.15})$$

Où E_j est le champ vu par le dipôle j , r la distance à ce dipôle et la polarisabilité α est calculée à partir du coefficient a_1 de la théorie de Mie.

$$\alpha = \frac{3i}{2k^3} a_1 \quad (\text{IV.16})$$

Assumant que ces sphères sont organisées en chaîne linéaire de période d , le système d'équations cohérentes à résoudre est alors grandeur scalaire :

$$E_n = E_{0,n} + \sum_{j \neq n, j=1}^N k^3 \alpha_j E_j e^{ikd|n-j|} \left(\frac{1}{kd|n-j|} - \frac{1}{(kd|n-j|)^3} + \frac{i}{(kd|n-j|)^2} \right) \quad (\text{IV.17})$$

Où la somme est exécutée sur tous les N dipôles de la chaîne exceptée le n ème pour lequel nous calculons le champ. La section efficace d'une sphère est donnée par:

$$\sigma_{ext} = \text{Im} \frac{4\pi k R^3}{R^3 / \alpha - (kR)^3 S(kd)} \quad (\text{IV.18})$$

La fonction $S(x)$ est donnée par [32]:

$$S(x) = 2 \sum_{n>0} e^{inx} \left(\frac{1}{nx} - \frac{1}{(nx)^3} + \frac{i}{(nx)^2} \right) \quad (\text{IV.19})$$

Les résonances optiques se produisent quand la partie réelle du dénominateur dans l'expression ci-dessus disparaît.

Sur la figure IV.12 (a) nous avons tracés la section efficace d'extinction σ_{ext} pour les valeurs suivantes des paramètres : $R = 50\text{nm}$ et $d = 400\text{nm}$. La résonance correspondant à $\lambda = d$ est évidente. Les résultats obtenus est près de celle obtenus par Markel [32]. Sur la figure IV.12 (b), l'origine de la résonance est illustrée. À savoir, nous voyons que dans un intervalle spectral près de $\lambda = 400\text{nm}$, un des parties réelles des termes de dénominateur annule l'autre partie. Notons que la partie réelle de S détermine la longueur d'onde de la résonance de plasmon et sa partie imaginaire la largeur de plasmon.

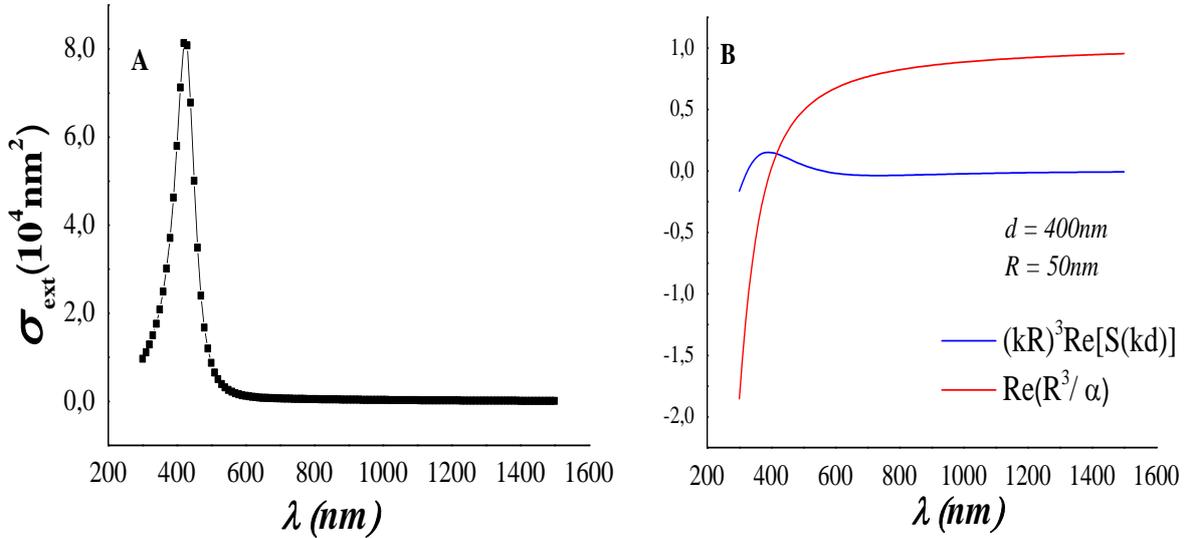


Figure. IV.12. (a) Spectre d'extinction pour $d = 400\text{nm}$ et $R = 50\text{nm}$. (b) Illustration de l'annulation de la partie réelle du dénominateur de l'équation (IV.17).

La figure IV.13 présente la variation de la section efficace d'extinction avec la distance entre particules. Cette figure montre que la résonance de plasmon de surface se déplace vers le bleu pour une polarisation perpendiculaire. Ce comportement optique peut être compris en termes de réponse collective des particules couplées: sous la polarisation perpendiculaire, le mode transversal est excité et les champs dipolaires induits sont hors de phase, menant aux décalages vers le bleus [26, 27]. La résonance de plasmon ne change pas sa position pour une grande distance entre particules.

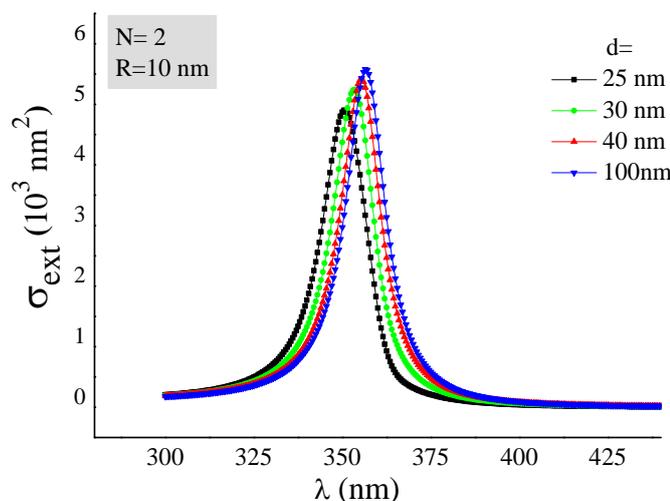


Figure. IV.13. Variation du spectre d'extinction avec la distance entre particules.

La figure IV.14 montre que si on change un dimère de nanoparticules par agrégat de $N > 2$, la résonance transversale de plasmon ne montre aucun décalage appréciable.

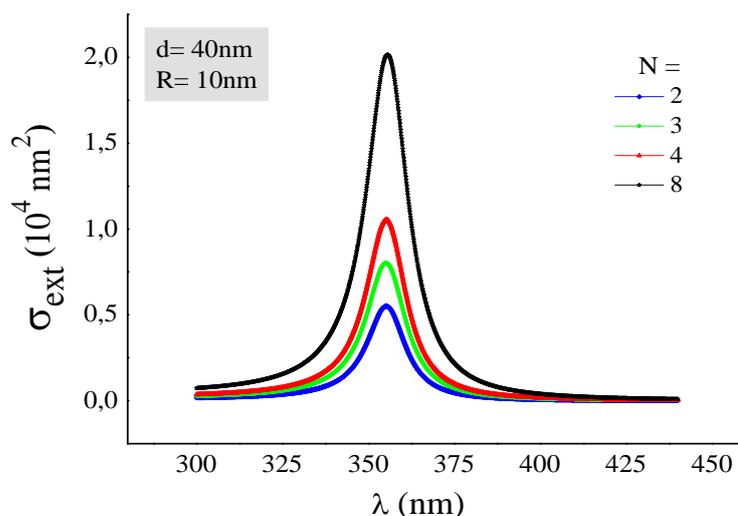


Figure IV.14. Spectre d'extinction en fonction du nombre de particules.

IV.4.3 RPSL dans la sphère avec la coquille (core/shell System)

Une configuration de nanoparticules alternative à la particule solide discutée précédemment est celle d'une nanoparticule cœur/coquille « nanoshell » : elles sont constituées d'un cœur métallique (fonction diélectrique ϵ_1) et sont enrobées par une coquille d'un autre élément (fonction diélectrique ϵ_2 , typically silica) ou vice versa, noyau diélectrique entouré d'une coquille métallique mince [4, 15, 33]. La section efficace de la particule avec une coquille et son expression analytique du coefficient a_n , b_n est donné au chapitre 1.

Nous commençons par étudier une nanoparticule enrobée avec un noyau de silice et une coquille d'argent. La figure IV.15 montre l'extinction de plusieurs particules avec différents

rappports entre la taille du noyau et la coquille. Le rayon total des nanoparticules est maintenu constant à 50 nm. Lorsque l'épaisseur de la coque est diminuée, c'est-à-dire en augmentant le rapport du rayon du noyau au rayon total, les pics se déplacent vers le rouge et deviennent plus intenses. L'amincissement de la couche de coque produit une forte augmentation de la polarisation à la limite de la sphère, ce qui donne des pics d'extinction plus intenses.

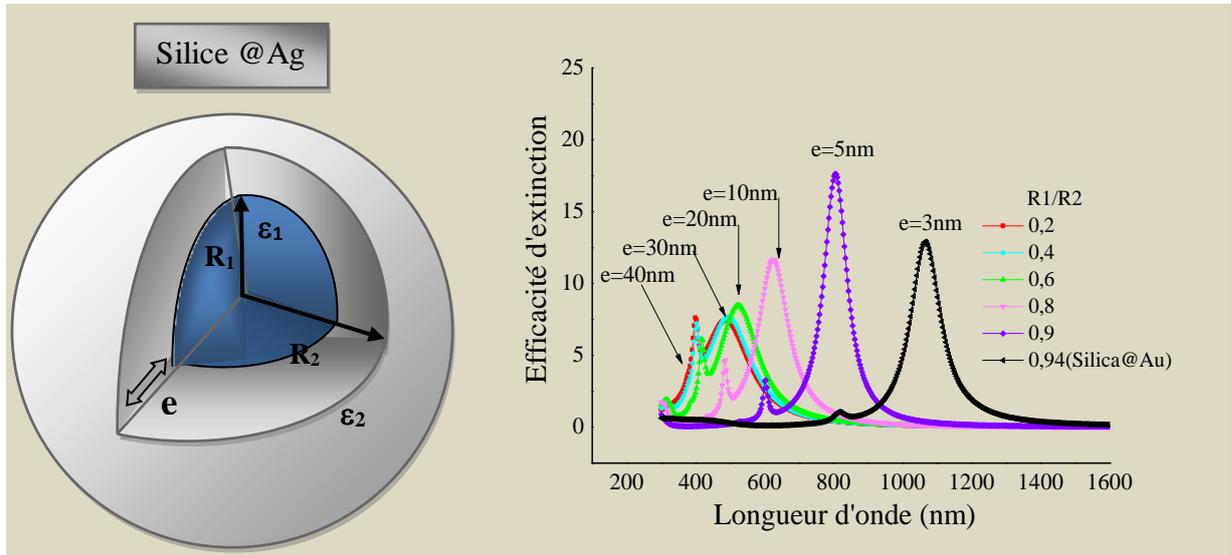


Figure. IV.15. L'efficacité d'extinction du cœur SiO₂- coquille d'argent pour différentes valeurs de coquille d'épaisseur 'e' de 40 à 3 nm avec le rayon externe 50 nm. Le spectre d'extinction de la silice @ Au « nanoshell » est représenté par une courbe noir pour comparaison avec ref [2].

Le résultat est assez différent si l'argent est le noyau et la silice est la coquille. La figure IV.16 montre l'effet de la réduction de la taille de la coquille de silice pour une nanoparticule de 50 nm. Encore, une augmentation de l'intensité et un décalage vers le rouge sont observés lorsque la taille de la coquille diminue. Nous pouvons voir que la grandeur du décalage vers le rouge est plus petite que le décalage observé pour la particule avec une coquille en argent.

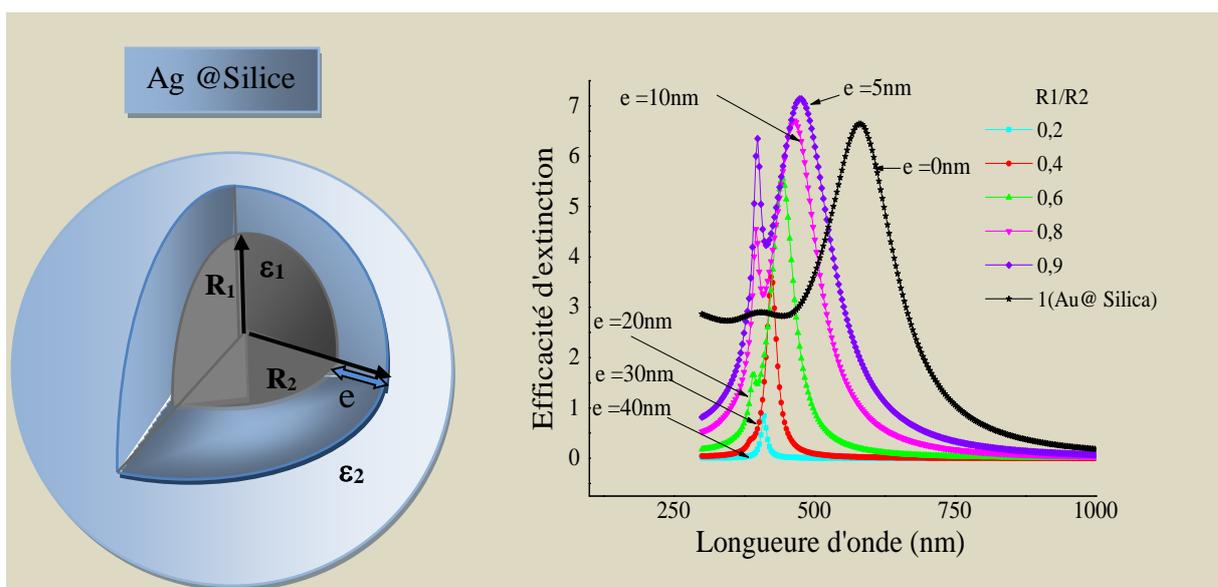


Figure. IV.16. Spectres d'extinction calculés pour une nanoparticule d'argent enrobée par une couche de silice pour différentes valeurs de coquille d'épaisseur 'e' de 5 à 40 nm avec le rayon externe 50 nm. Le spectre d'extinction de nanoparticule Au @ Silice est représenté par une courbe noir pour la comparaison avec ref [2].

En comparant les deux cas précédents, nous pouvons dire que les dimensions relatives dans le cas d'Ag@Silice n'ont pas d'un grand effet sur la magnitude de l'extinction de la lumière comme dans le cas de silice @ Ag, comme le montre la figure IV.17. Ces effets sont basés sur les propriétés diélectriques d'une particule ainsi que sur la quantité relative présente dans la particule enrobée [2]. Il convient de mentionner ici que le revêtement métallique permet une forte interaction avec les ondes électromagnétiques et supporte deux plasmons: l'un sur la surface de la coque interne et l'autre sur la surface externe [33, 34].

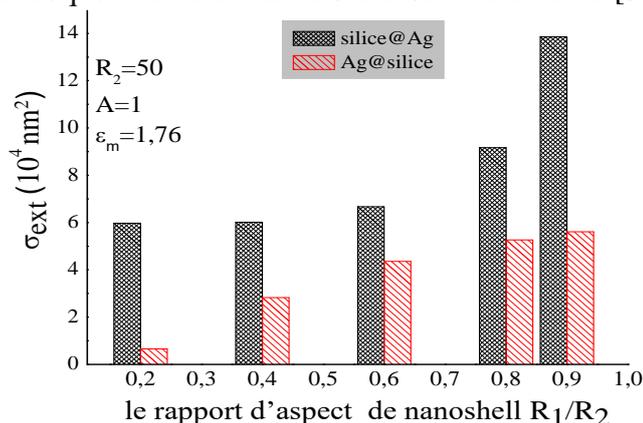


Figure. IV.17. la comparaison numérique de la section efficace d'extinction de 'nanoshell' entre le système Ag @ silice et silice @ Ag. Variation de σ_{ext} (en nm^2) avec le rapport cœur/coque R_1/R_2 avec $R_2 = 50 \text{ nm}$

Dans ce contexte, Nous appliquerons la théorie de Mie pour une particule sphérique avec une coque pour modéliser des biocapteurs de résonance des plasmons de surface localisés basés sur une nanoparticule d'Ag sphérique recouverte d'une monocouche saturée de biomolécules globulaires (approximée par des billes solides), qui ont été immergés dans l'eau (Figure IV.18). Pour une étude plus approfondie de la sensibilité RPSL des nanoparticules d'Ag sphériques avec une coquille biomoléculaire, nous avons réalisé des simulations d'extinction pour des nanoparticules de rayon de 20 nm recouvertes d'une couche homogène de PMMA (poly (méthacrylate de méthyle) de 4 - 20 nm, $n= 1.496$) dans l'eau comme le montre la figure (IV.19). Pour ces nanoparticules, le spectre d'extinction présente un pic dont la position dépend également de l'épaisseur de la couche biomoléculaire sur la nanoparticule.

Les résultats théoriques ont montré que la position de pic d'absorbance de résonance plasmonique, la largeur à mi-hauteur (FWHM), et l'intensité augmentent tous de manière non linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur de la coque des biomolécules. Ceci indique qu'un tel capteur est capable de réagir à des couches épaisses de biomolécules.

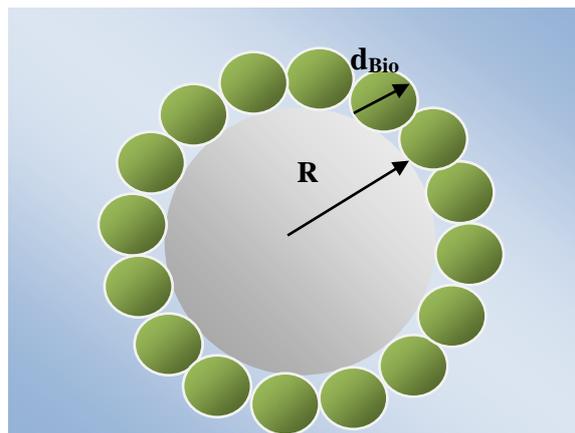


Figure IV.18. Schéma du système étudié.

D'autre part, par rapport à la réponse du capteur RPSL à base de nanoparticules d'or avec une enveloppe biomoléculaire PMMA (coque homogène) et dans les mêmes conditions précédentes (nanoparticules d'Or d'un rayon de 20 nm avec une couverture biomoléculaire de 0 à 20 nm d'épaisseur [35]). La position de pic du spectre d'extinction pour les nanoparticules d'or est beaucoup moins sensible à la variation de l'épaisseur de la couche biomoléculaire. En revanche, la magnitude de la section efficace d'extinction totale dans le cas des nanoparticules en Ag est plus grande (voir la figure IV.20). Une comparaison entre les deux cas note que le pic de diffusion (σ_D) se déplace plus rapidement que celui de l'absorption (σ_A) et de l'extinction (σ_E) lors de l'augmentation de l'épaisseur de la couche biomoléculaire présentée dans l'encadré de la figure IV.19 et IV.20.

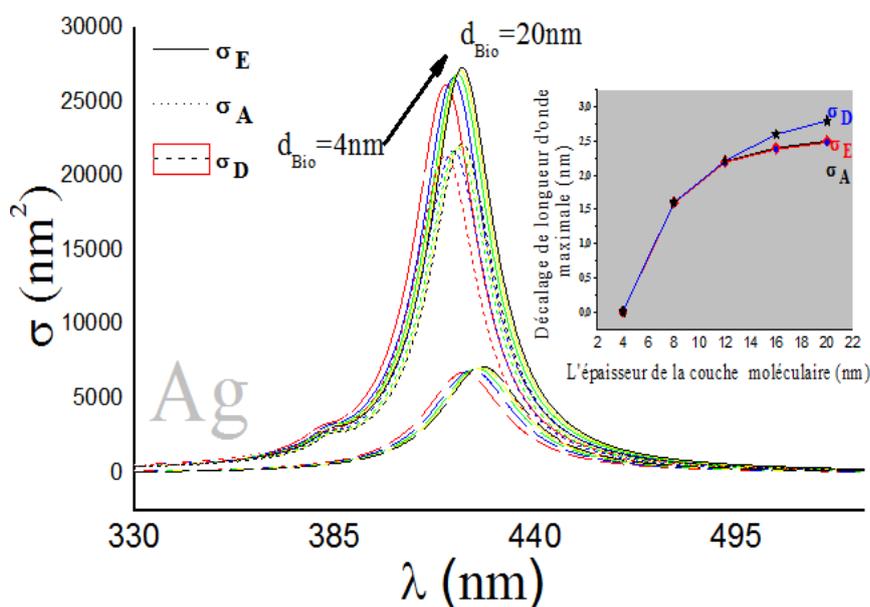


Figure. IV.19. La dépendance des spectres de section efficaces et les décalages de pic correspondants sur l'épaisseur de la couche biomoléculaire pour les nanoparticules d'argent

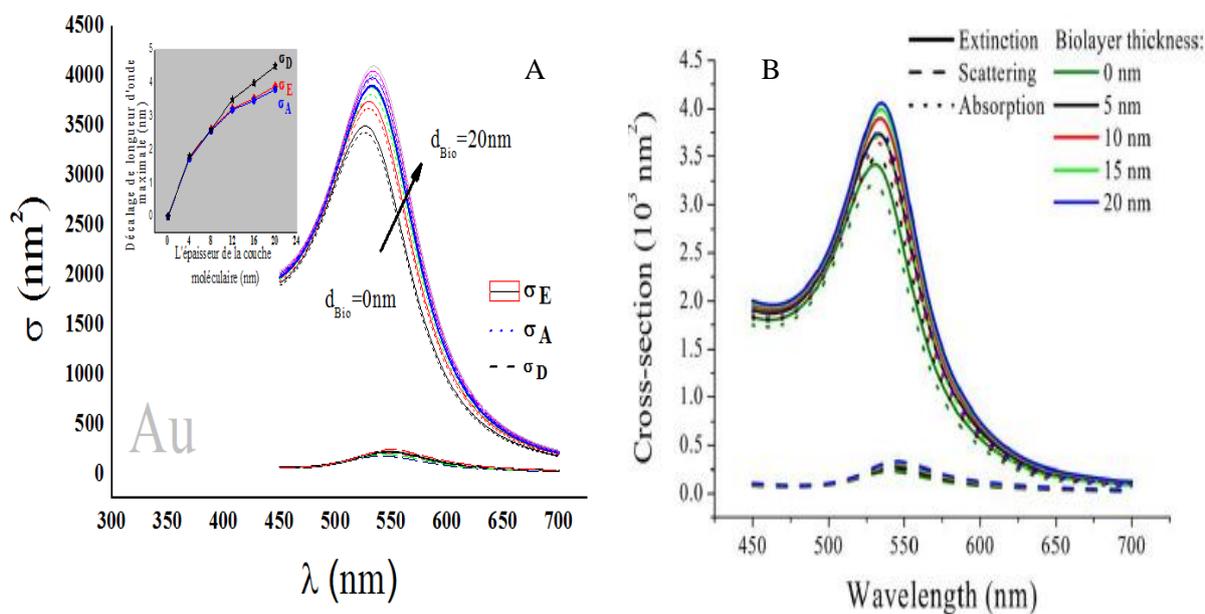


Figure. IV.20. (a) La dépendance des spectres de section efficaces et les décalages de pic correspondants sur l'épaisseur de la couche biomoléculaire pour les nanoparticules d'or. (b) Il y a un agrément avec le résultat obtenu dans la référence [35].

IV.4.4 LRPS en NPs non sphérique (cas d'ellipsoïde)

Jusqu'à présent, nous avons considéré des nanoparticules sphériques. La réponse optique est notablement modifiée par la forme des objets.

Dans l'approximation quasi statique au cas d'une nanoparticule ellipsoïdale suivant Eq (I.42)- (I.45) du premier chapitre L_i peut être facilement évalué pour des classes spéciales d'ellipsoïdes, y compris les sphéroïdes de prolate, où $c = b$, et sphéroïdes oblates, où $a = b$. prolate sphéroïde deviennent des nanoparticules allongées en forme des tiges lorsque a augmente, et les sphéroïdes oblates deviennent des disques aplatis lorsque a diminue [1, 21]. Dans les deux cas, $L_x \rightarrow 0$ comme la forme des particules évolue loin de la forme d'une sphère (voir figure IV.21).

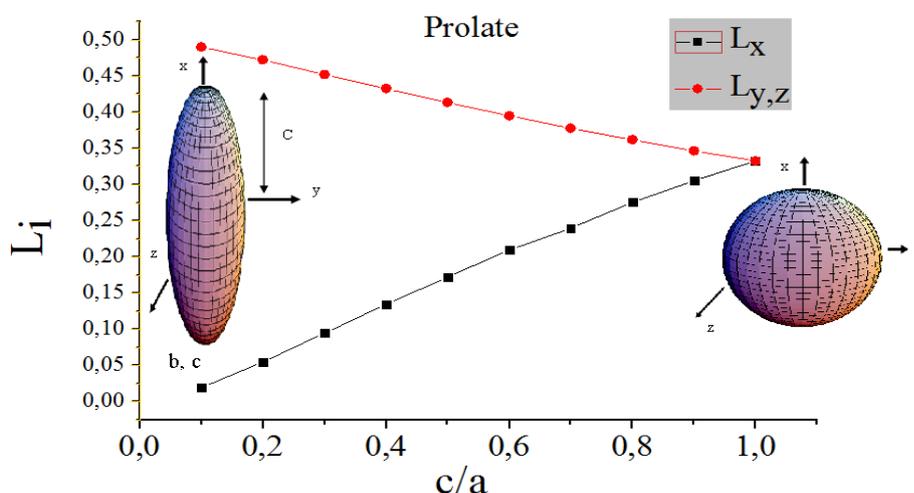


Figure IV.21. Dépendance de forme des modes longitudinal et transversal d'une nanoparticule de métal sphéroïdale prolate dans la limite quasistatique en fonction du rapport c/a .

Pour les deux classes de sphéroïdes, le facteur commun est que le déplacement d'une sphère vers des formes de symétrie inférieure produit une résonance qui est décalée vers les basses fréquences [21]. Dans le cas d'un sphéroïde, c'est-à-dire d'un ellipsoïde pour lequel deux demi axes sont identiques, Pour un sphéroïde de type prolate ($a > b = c$). La section efficace d'extinction présente alors deux résonances dont les fréquences dépendent de la forme, et sont indépendantes de la taille de l'objet. La différence entre les deux est plus marquée en diminuant le rapport d'aspect c/a , comme cela se voit sur les figures IV.22(a) et IV.22 (b) dans le cas d'un prolate pour $c/a = 0,9$ et $0,4$.

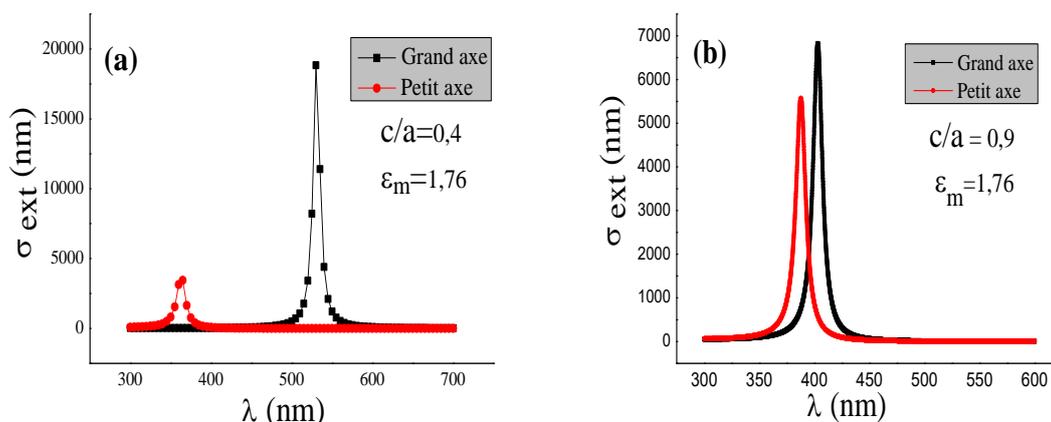


Figure. IV.22. Section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent de forme prolate pour deux valeurs du rapport d'aspect (a) $c/a = 0,4$ et (b) $c/a = 0,9$.

D'autre part, suivant le grand axe et pour une valeur fixe du rapport d'aspect à 0,8, l'amplitude de l'extinction augmente linéairement avec le volume de l'ellipsoïde comme l'illustre la figure IV.23, parce que la section efficace d'extinction est proportionnelle au volume V (Eq I.42) en plus du mode selon le grand axe, la section efficace sera plus grande car il est équivalent à un plus grand volume de matière.

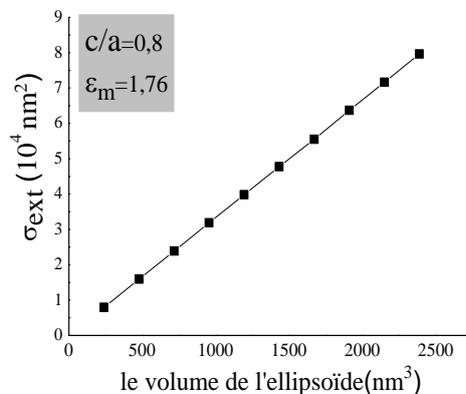


Figure. IV.23. Variation de σ_{ext} avec le volume de l'ellipsoïde (V) pour un rapport d'aspect fixe $c/a = 0,8$

Dans une certaine limite, les caractéristiques optiques pourront donc être ajustées en modifiant la forme des objets.

IV.5 EFFET DE TEMPERATURE

L'étude des propriétés optiques des nanoparticules métalliques a été souvent effectuée aux températures ambiantes, et la recherche systématique sur la façon de changement de ces propriétés en fonction de la température semble avoir manqué jusqu'ici.

Dans cette section nous allons présenter un modèle théorique pour simuler ces effets sur la réponse optique des nanoparticules. Nous limiterons la gamme de la température entre 100 et 400K pour maintenir la stabilité des nanoparticules.

Pour construire un modèle décrivant leur effet sur la réponse optique d'une nanoparticule métallique, nous allons utiliser les expressions de Mie. Nous devons expliquer (a) la dépendance de la température avec la fonction diélectrique du métal, et (b) l'expansion/contraction des dimensions de la sphère [36-38]. Comme nous avons vu précédemment au chapitre III, les équations (III.12) - (III.17) fournit un modèle qui montre la dépendance de la température de \mathcal{E} . La différence est que la fréquence de collision aura des contributions de diffusion phonon-électron, électron-électron addition to diffusion surfacique terme :

$$w_c = w_{cp} + w_{ce} + w_s \quad (\text{IV.20})$$

$$w_s = \frac{g v_F}{[R(T)]} \quad (\text{IV.21})$$

Où v_F la vitesse de Fermi du métal. Les dimensions de particule sont en fonction de la température:

$$R(T) = R_0 \left[1 + \frac{\gamma}{3} (T - T_0) \right]. \quad (\text{IV.22})$$

La figure IV.24 présente le spectre d'extinction en fonction de la longueur d'onde à différentes températures. On peut observer que la résonance plasmon de surface se déplace vers les longues longueurs d'onde quand la température augmente. D'ailleurs, la largeur du spectre augmente aussi avec l'augmentation de la température et ceci peut être attribué à la forte dépendance entre la température et la fréquence de collision d'électron w_c .

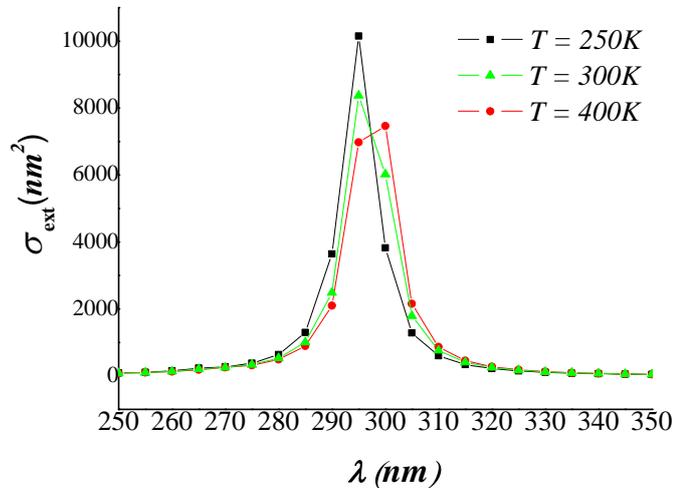


Figure. IV.24. Spectre d'extinction à différentes température ($R=10$)

La figure IV.25 (a) présente l'effet de la température sur le spectre d'extinction d'une sphère d'argent de rayon $R = 20\text{nm}$ à la fréquence de résonance. Il apparaît qu'il existe une température optimale ($\sim 200\text{-}250\text{K}$) pour le spectre pour atteindre des valeurs maximales.

Les résultats montrés dans la figure IV.25 (b) se comportent tout à fait semblable à ceux dans (a), sauf que la température optimale change. Il est évident aussi que les valeurs du spectre obtenu sont plus faibles que celles obtenus dans (a).

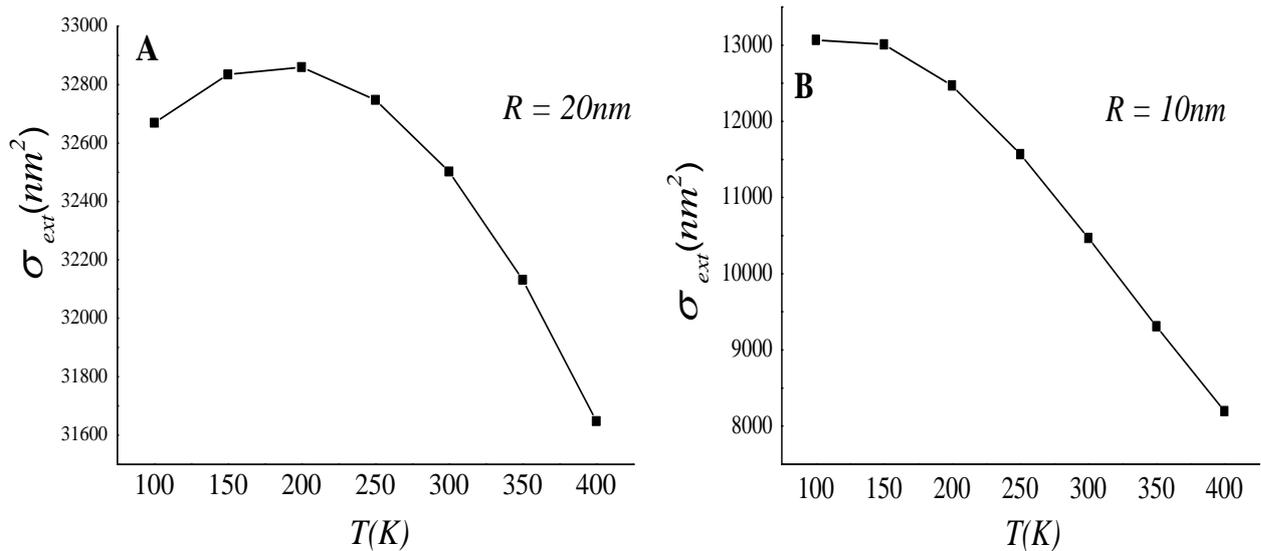


Figure. IV.25. Effet de température sur le spectre d'extinction à la fréquence de résonance d'une sphère d'argent de rayon (a) $R = 20\text{nm}$ et (b) $R = 10\text{nm}$.

Une implication intéressante de ces résultats est que si on prévoit d'augmenter ces quantités en abaissant la température de nanosphère, on doit se rendre compte de l'existence d'une certaine température critique au-dessous de laquelle ces quantités commenceront à diminuer avec l'abaissement des températures.

IV.6 OPTIMISATION DES PROPRIETES OPTIQUES DES NANOPARTICULES PAR LES ALGORITHMES GENETIQUES

Grâce à la dépendance de la section efficace d'extinction totale sur les dimensions des nanoparticules, l'approche basée sur AG peut être appropriée pour optimiser la maximisation σ_{ext} pour trois classes de nanoparticules d'argent couramment utilisées: les nanosphères, les nanoparticules coeur /coquille et l'ellipsoïde. Le développement de la procédure d'optimisation impose d'une part le développement d'une procédure de résolution du modèle de capteur RPSL, où nous utilisons la théorie de Mie et la méthode d'approximation dipolaire discrète, de l'autre côté, une implémentation de la procédure de l'algorithme génétique. La fonction objective peut être exprimée par l'équation suivante:

$$Fitness(X) = \sigma_{ext}$$

Où X désigne la conception physique et le vecteur géométrique. Évidemment, un problème d'optimisation global basé sur une procédure mono-objectif est principalement illustré par une solution candidate dans un espace de recherche bien défini et un ensemble de contraintes à respecter (voir l'annexe B).

IV.6.1 Optimisation de la réponse du capteur RPSL basé sur les nanosphères d'argent

Dans ce travail, pour l'intervalle de longueur d'onde λ varié de 300 à 1600nm, nous avons l'intention d'optimiser la réponse du capteur LSPR dans différentes tailles de nanoparticules d'Ag, nous chercherons la meilleure valeur de longueur d'onde, qui donnera l'extinction optimale « la fonction fitness ». La figure IV.26 fournit un comparatif entre les résultats théoriques et d'optimisation. Nous pouvons voir, que la taille de nanosphères augmente, σ_{ext} est augmentée. Cette tendance a été couramment observée dans les expériences et reflète la dépendance directe de la section efficace d'extinction de la nanosphère sur le volume de la sphère dans la théorie de Mie [1, 33].

Une comparaison entre les deux graphiques note qu'il y a un bon accord entre les approches théoriques pour la théorie de Mie et le résultat de l'optimisation, où la meilleure fonction de fitness est obtenue après 51 générations. Pour la convergence de AG, nous présentons la taille de la population est 20, $P_c = 0,8$, $P_m = 0,01$ et le système de roulette (RWS) a été utilisé comme méthode de sélection.

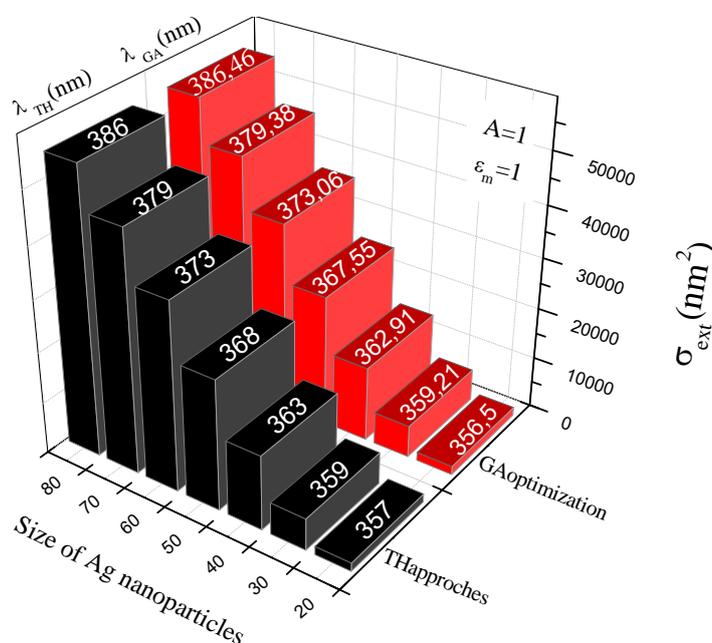


Figure IV.26. Prédictions numériques et valeurs d'optimisation de σ_{ext} en fonction du diamètre de nanosphères

IV.6.2 Réponse du capteur RPSL basé sur nanoparticule d'ellipsoïde

Dans le cas de la forme des nanoparticules prolata sphéroïdale et suivant le grand axe, la procédure d'optimisation commence par l'acquisition de différentes données liées aux paramètres du problème, qui sont principalement présentées par: $X = (c/a, V, \lambda)$.

- $x \in [x_{\min}, x_{\max}]$, $x_i \in X$ (chaque variable de conception doit être confinée dans une gamme donnée). Dans ce cadre, les intervalles du rapport d'aspect c/a , le volume de l'ellipsoïde V , longueur d'onde λ sont : $[0.1 \ 1]$, $[200 \ 2000]$ (nm^3) et $[300 \ 1500]$ (nm), respectivement.

Après plusieurs exécutions de l'algorithme avec des valeurs différentes se terminent à 53 générations et 0,690819 secondes en temps écoulé. Les résultats obtenus sont interprétés dans le graphique ci-dessous et permettent de conclure que la section efficace d'extinction "fonction de fitness" est toujours maximale quel que soit le nombre d'itérations. La convergence de l'AG pour l'extinction optimale (qui est de 11268nm^2) est représentée par les meilleurs paramètres X (0,808, $1912,89 \text{nm}^3$ et $414,9 \text{nm}$) comme illustré sur la figure IV.27.

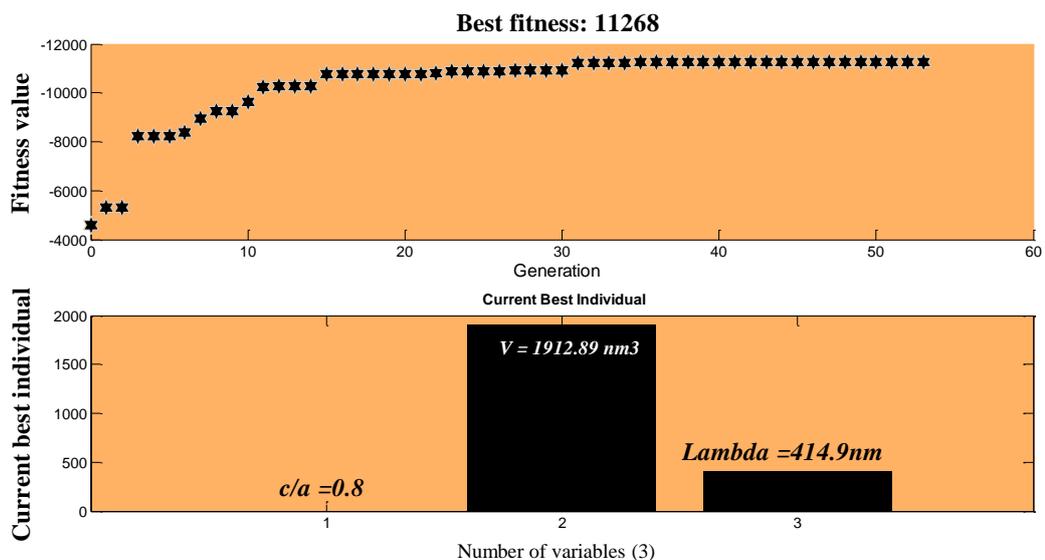


Figure IV.27. Evolution de l'optimum global avec la variation du nombre d'itérations pour prolata nanoparticule.

IV.6.3 Réponse du capteur RPSL basé sur la silice @ Ag nanoparticules «nanoshell»

Dans le cas d'un système silice @ Ag, nous rechercherons les meilleures valeurs du paramètre X qui représentent à la fois le rayon de cœur, le correctif du facteur, l'épaisseur de la coque et la longueur d'onde qui permet d'obtenir l'optimum d'extinction « la fonction fitness ». Chaque variable est confinée dans les zones suivantes: R $[5-70 \text{nm}]$, A $[0-1]$, d $[1.5-60 \text{nm}]$ et λ $[300-1600 \text{nm}]$

La figure IV.28 montre l'évolution de la fonction de fitness, par rapport au numéro de génération, où il est évident qu'une stabilisation rapide de la fonction objectif près de 89 itérations est atteinte pendant 2.885127 secondes. La convergence du AG pour l'extinction optimale (qui est 278008nm^2) est représentée par les meilleurs paramètres X (69.97nm, 0.007, 59.9nm et 455.19nm). Par conséquent, nous concluons que les nanoshells de grande taille peuvent également offrir une meilleure extinction.

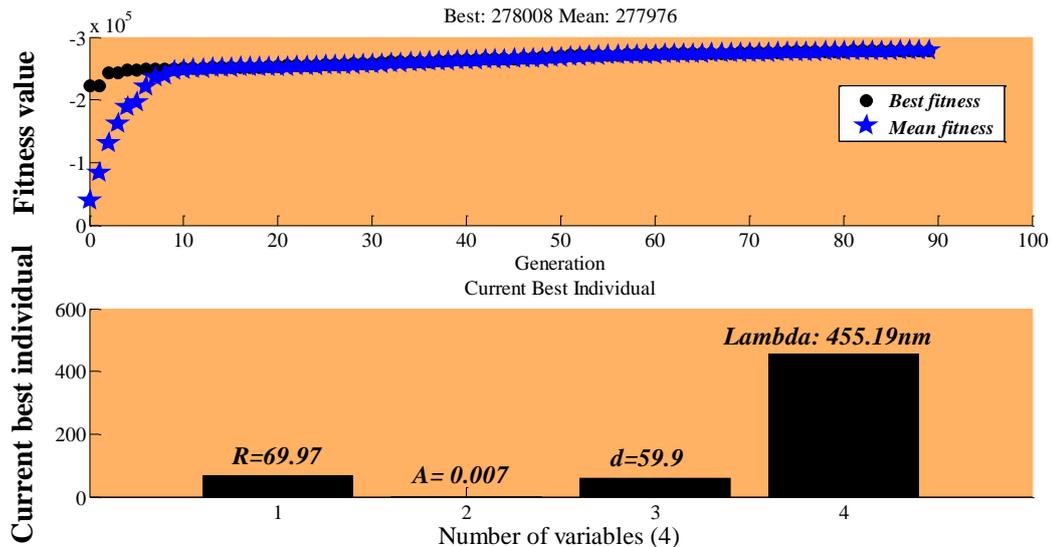


Figure. IV.28. Evolution de l'optimum global avec la variation du nombre d'itérations pour silice @ Ag nanoparticules «silver nanoshell».

IV.7 CONCLUSION

L'étude des propriétés optiques des nanoparticules métalliques (sphériques) constitue l'essentiel de notre travail qui s'est appuyée sur l'utilisation de la théorie de Mie et l'approximation dipolaire. Ces méthodes permettent en outre l'étude d'objets légèrement plus complexes tels que les ellipsoïdes et les systèmes cœur-coquille. Notre travail apporte une contribution à l'étude de l'effet de la taille, la forme, l'environnement des nanoparticules, la distance entre particules et la température sur la résonance des plasmons de surface. En fin de compte, nous avons mené une étude sur la dépendance de la section efficace d'extinction totale sur les dimensions des nanoparticules, l'approche basée sur AG peut être appropriée pour optimiser la maximisation σ_{ext} pour trois formes différentes des particules.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. S. Benaziez, Z. Dibi , « Etude Et Simulation Des Paramètres Définissant La Résonance Des Plasmons De Surface » Thèse De Magistère, L'Université De Batna (2011)
- [2]C. E. Rayford, G. Schatz, K. Shuford, “Optical Properties of Gold Nanospheres”, Volume 2, Issue 1, Spring 2005 Nanoscape.
- [3] C. S’Onnichsen, “Plasmons In Metal Nanostructures”, University Of Munich, ISBN 3898732355, 2001, 125 Pages.
- [4] Ondrej Stranik M.Sc, “Plasmonic Enhancement Of Fluorescence For Biomedical Diagnostics”, Theses Phd, Dublin City University, 2007.
- [5] G. G. Mie « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen » Ann. Phys, 25 (3) p 377 (1908).
- [6] J. Margueritat, “Optical And Vibrational Properties Of New “Nano-Designed” Materials Produced By Pulsed Laser Deposition”, Thesis Phd, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2008
- [7] D. L. Feldheim And C.D. Keating, “Self-Assembly Of Single Electron Transistors And Related Devices”, *Chem. Soc. Rev.*, 27:1-12, 1998.
- [8] V. Berry And R. F. Saraf, “Self-Assembly Of Nanoparticles On Live Bacterium: A New Avenue To Fabricate Electronic Devices”. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 44:66686673, 2005.
- [9] H. R. Stuart And D. G. Hall, “Absorption Enhancement In Silicon-On-Insulator Waveguides Using Metal Island Films” *Applied Physics Letters*, 69(16):2327-2329, 1996.
- [10] R.J. Stafford, A. Shetty, A. M. Elliott, J. Schwartz, M. P. Melancon, C. Li, J. D. Hazle, “WE-C-351-01: Characterization Of Gold Nanoshells For Thermal Therapy Using MRI”, Volume35, Issue6Part23, (2008) 2937-2938.
- [11] Harry A. Atwater “The Promise Of Plasmonics” *Scientific American* 296, 56 - 62 (2007)
- [12] A. R. Sadrolhosseini, A. S. M. Noor, Mohd. Maarof Moxsin, « Application Of Surface Plasmon Resonance Based On A Metal Nanoparticle”, *Plasmonics* DOI: 10.5772/51219 (2012).
- [13] K. Kadir Aslan, J. R. Lakowicz, C. D. Geddes, “Nanogold-Plasmon-Resonance-Based Glucose Sensing”. *Analytical Biochemistry* 2004; 330 145-155.
- [14] J. Fua, B. Park, Y. Zhaoa, “Limitation Of A Localized Surface Plasmon Resonance Sensor For Salmonella Detection”. *Sensors And Actuators B* 2009; 141 276–283.
- [15] S. Marhaba, «Influence De La Morphologie Sur Les Propriétés Optiques De Nano-Objets Métalliques Uniques », Thèse De Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.

- [16] G. Celep, « Propriétés Optiques Et Processus Dynamiques Dans Les Nanoparticules Métalliques : Agrégats De Cuivre Et Systèmes Mixtes Coeur-Coquille Indium/Argent », Thèse De Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2006
- [17] M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, « Nanosciences, Nanomatériaux Et Nanochimie », Nouvelle Édition, Belin, 2006.
- [18] S. Link And M. A. El-Sayed, “Size And Temperature Dependence Of The Plasmon Absorption Of Colloidal Gold Nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 4212- 4217.
- [19] U. Kreibig, “Electronic Properties Of Small Silver Particles: The Optical Constants And Their Temperature Dependence”, *J. Phys. F: Metal Phys*, Vol. 4, July, 1974.
- [20] U. Kreibig, « Anomalous Frequency And Temperature Dependence Of The Optical Absorption Of Small Gold Particles », *Journal De Physique, Colloque C2, Supplément Au N° 7, Tome 38, Juillet 1977, Page C2-97.*
- [21] S. Szunerits, R. Boukherroub, “Introduction To Plasmonics: Advances And Applications”, Pan Stanford, ISBN 9789814613125, P378 (2015)
- [22] G. Barbillon, « Etude Théorique Et Expérimentale De Nanocapteurs D’espèces Biochimiques A Plasmons De Surface Localisés Sur Des Nanoparticules Métalliques », Thèse De Doctorat, Université De Technologie De Troyes, 2007.
- [23] Kin Hung Fung, C.T. Chan, « A computational study of the optical response of strongly coupled metal nanoparticle chains », *Optics Communications* 281 (2008) 855–864.
- [24] S. K. Ghosh and T. Pal, “ Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: From theory to application”, *Chem. Rev.* 2007, 107, 4797-4862.
- [25] Kai-Erik Peiponen, Martti O. A. Makinen, Jarkko J. Saarinen and Toshimitsu Asakura, “Dispersion Theory of Liquids Containing Optically Linear and Maxwell Garnett Nanoparticles”, *optical review* Vol. 8, No. 1 (2001) 9-17.
- [26] LinLin Zhao, K. Lance Kelly, and George C. Schatz, “The extinction spectra of silver nanoparticle arrays: Influence of array structure on plasmon resonance wavelength and width”, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 7343-7350.
- [27] Christy L. Haynes, Adam D. McFarland, Linlin Zhao, Richard P. Van Duyne, And George C. Schatz, “ Nanoparticle Optics: The Importance Of Radiative Dipole Coupling In Two Dimensional Nanoparticles Arrays”, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 7337-7342.
- [28] M. Guillon, « Field Enhancement In A Chain Of Optically Bound Dipoles », *Optics Express / Vol. 14, No. 7 / 3045-3055/2006.*
- [29] T. Atay, Jung-Hoon Song, And Arto V. Nurmikko, “Strongly Interacting Plasmon Nanoparticle Pairs: From Dipole-Dipole Interaction To Conductively Coupled Regime”, *Nanoletters* 2004 Vol. 4, No. 9 1627-1631.

- [30] S. Y. Park And D. Stroud, “Surface Plasmon Dispersion Relations In Chains Of Metallic Nanoparticles: Exact Quasistatic Calculation”, Arxiv:Cond-Mat/0402175v1 [Cond-Mat.Mtrl-Sci] 5 Feb 2004.
- [31] J. J. Xiao, J. P. Huang, And K. W. Yu, “Optical Response Of Strongly Coupled Metal Nanoparticles In Dimer Arrays ”, Arxiv: Physics/0411070v1 [Physics.Optics] 7 Nov 2004.
- [32] Vadim A Markel, “Divergence Of Dipole Sums And The Nature Of Non-Lorentzian Exponentially Narrow Resonances In One-Dimensional Periodic Arrays Of Nanospheres”, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38 (2005) L115–L121.
- [33] Prashant K. Jain, “Plasmons In Assembled Metal Nanostructures: Radiative And Nonradiative Properties, Near-Field Coupling And Its Universal Scaling Behavior”, Thesis Phd, School Of Chemistry And Biochemistry(2008).
- [34] Y. Rathore, Nimit L. Patel, Hanli Liu, And Alexandrakis George, “Exploratory Study On Laser Induced Hyperthermia Effected By Local Delivery Of Gold Nanoshells In Laboratory And Animal Tissue Phantoms”, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society Of America, 2010), Paper JMA106.
- [35] Andrii M. Lopatynskiy, Olga G. Lopatynska, L. Jay Guo, And Volodymyr I. Chegel, “Localized Surface Plasmon Resonance Biosensor—Part I: Theoretical Study Of Sensitivity—Extended Mie Approach”, IEEE Sensors Journal, Vol. 11, No. 2, February 2011
- [36] C.W. Chen H.-P. Chiang, P.T. Leung, D.P. Tsai, “Temperature Dependence of Enhanced Optical Absorption And Raman Spectroscopy From Metallic Nanoparticles”, Solid State Communications 148 (2008) 413_416.
- [37] H.-P. Chiang, P.T. Leung and W.S. Tse, “Optical Properties Of Composite Materials At High Temperatures”, Solid State Communications, Vol. 101, No. 1, Pp. 45-50, 1997.
- [38] Lei Gao And Zhen-Ya Li, “Temperature Dependence Of Nonlinear Optical Response In Metal/Dielectrics Composite Media”, Solid State Communications, Vol. 107, No. 12, Pp. 751-755, 1998.
- [39] N. Benaziez, A. Ounissi, S. Benaziez “Enhancement of solar cells parameters by periodic nanocylinders” Journal of Semiconductors, 2016, 37(6): 064004.
- [40] N. Benaziez , “Etude Des Propriétés Electrique Et Photovoltaïques Des Contacts Métal/Semi-conducteur » Thèse de doctorat, Université Batna1, 2017.

Conclusion générale et perspectives

- **Conclusion générale**

Dans cette thèse, nous avons exploré deux modalités de détection qui exploitent les plasmons de surface, les champs électromagnétiques localisés sous-longueur d'onde qui se produisent sur des interfaces métal-diélectriques. Sur les géométries de surfaces planes, les capteurs de résonance plasmonique de surface (RPS) sont largement utilisés comme capteurs locaux d'indice de réfraction pour étudier les interactions biomoléculaires. Dans ce contexte, les systèmes optiques contrôlent la condition de résonance pour signaler la présence de molécules. Alternativement, nous avons aussi effectué une étude sur les plasmons de surface confinés dans les surfaces des particules métalliques et utilisés pour améliorer les champs proches évanescents.

Dans les chapitres précédents, les principaux résultats et conclusions sont les suivants:

Dans le Chapitre. 2 Nous avons étudié, les performances optique d'un biocapteur basé sur le phénomène de résonance plasmonique de surface (RPS) et comprenant une couche de graphène sur le dessus de la couche d'argent. Grâce à des simulations numériques, nous avons démontré avec succès les rôles significatifs de l'épaisseur de la couche d'argent et de l'indice de réfraction du prisme ajout à la longueur d'onde de fonctionnement en présence de couches de graphène qui contribuent à la forme remarquable de la courbe de réflectivité. Où l'optimisation de l'épaisseur de la couche d'argent donne un très profond pic de résonance et le prisme d'indice de réfraction élevé conduit à des pics de résonance profonde et étroite. En plus, nous avons présenté une discussion concernant l'amélioration des performances du capteur RPS de graphène, qui est évaluée en termes de sensibilité et de précision de détection. Nous avons trouvé que la valeur d'amélioration de la sensibilité peut être augmentée de 1,4% pour le graphène monocouche à 9,3% pour cinq couches de graphène, mais la précision de détection a diminué de 0,78 à 0,46 degré⁻¹. Ensuite, nous avons concentrés sur le cas d'un graphène monocouche sur un film mince d'argent utilisé dans l'implémentation de l'AG. Son application nous a permis d'obtenir les résultats recherchés liés au problème de détermination de l'optimum réfléchi par réflexion optimale, ainsi qu'à rechercher les meilleurs paramètres permettant de les déterminer en fonction de l'angle d'incidence et de l'épaisseur du métal.

Dans le Chapitre. 3 nous avons simulé la réponse générée par l'instrument Biacore qui est le résultat de la combinaison des processus de transport de masse par diffusion et convection, et du processus de réaction. L'approche appliquée dans ce travail était adéquate pour prédire la concentration moyenne d'analyte libre dans le canal d'écoulement et la concentration moyenne du complexe analyte-récepteur lié pour les conditions analysées où les résultats montrent un bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature. Un code

informatique dans le langage de programmation FORTRAN 95/90 a été développé pour résoudre numériquement ce modèle en utilisant la méthode de volume finie. L'effet de la fluctuation de la température sur le biocapteur RPS est étudié à la fin de ce chapitre

Dans le Chapitre. 4 Nous avons utilisé la théorie étendue de Mie pour modéliser des capteurs de résonance plasmonique de surface (RPS) à longueur d'onde interrogés à partir de nanoparticules colloïdales. La forme du spectre RPSL dépend de la forme des nanoparticules, de leurs tailles, de la distance interparticulaire, de la température, des propriétés diélectriques du matériau des nanoparticules et surtout, sur les propriétés diélectriques du milieu environnant. Cette dernière caractéristique est la base de développement de capteurs RPSL biologiques et chimiques. Pour cela, nous avons appliqué la théorie de Mie pour modéliser des biocapteurs de résonance de plasmons de surface localisés basés sur des nanoparticules sphériques d'Ag pour caractériser les couches biomoléculaires. Les résultats théoriques ont montré que la position du pic d'absorbance de la résonance plasmon, sa largeur à mi-hauteur (FWHM) et son intensité tous augmentent de façon non-linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche de biomolécules. Ceci indique qu'un tel capteur est capable de répondre à des couches épaisses de biomolécules. Dans une seconde partie, nous avons obtenu la réponse optimale du capteur RPSL σ_{ext} pour trois classes de nanoparticules d'argent: nanosphères, nanobilles et ellipsoïdes, grâce à l'utilisation d'un algorithme génétique (AG) implémenté dans MATLAB. Un bon accord est observé entre les approches théoriques et les résultats de l'optimisation.

• Perspectives

Comme tout travail de recherche, les résultats obtenus durant la thèse ne constituent pas une fin en soi, mais s'inscrivent dans la dynamique d'un projet de recherche plus large. Les travaux réalisés serviront de base aux prochaines études et aux prochains développements. Ainsi, vu les résultats présentés, les différentes perspectives proposées à la suite de ce travail peuvent être résumées en deux points:

1. Graphène matériau d'avenir

Concernant les perspectives du domaine des nanotechnologies en général et de Graphène, en particulier, on ne peut que prévoir un avenir prometteur car ce nouveau matériau a envahi tout les domaines de la vie.

- Malgré les nombreux avantages du graphène mentionnés dans le chapitre 2 de notre recherche, l'utilisation du graphène seul est associée à certaines limitations, telles que les auto-agglomérations irréversibles, une stabilité colloïdale moins importante, une mauvaise fiabilité / répétabilité et une non-spécificité. L'ajout de nanostructures en or par exemple avec le graphène permet de produire l'hybride graphène-AuNP qui peut minimiser ces limitations. La conception et la mise en œuvre de ces hybrides dans les biocapteurs constituent des nouveaux et très prometteurs outils pour la détection in vivo et ex vivo. Ceci permet ainsi de construire des capteurs hautement sensibles,

sélectifs, personnalisables pour la détection des analytes variables. Cette technologie prometteuse peut indéniablement mener à des innovations concrètes grâce aux efforts concertés d'équipes multidisciplinaires réunissant chimistes, biochimistes, scientifiques des matériaux, physiciens, biologistes et ingénieurs du monde entier.

Les recherches ont montré que les récents progrès technologiques dans la synthèse de graphène et AuNP sont très prometteuses pour obtenir un graphène de haute qualité avec des tailles, formes, couches et défauts contrôlables de manière économique, à rendement élevé et écologique, en plus des AuNP souhaitables en taille, morphologie, cristallinité et bonne distribution sur les feuilles de graphène. Graphene – AuNP s'est avéré pour être une plate-forme puissante de détection pour la fabrication de biocapteurs relativement économiques, robustes, rapides et sensibles. Ces dispositifs ont été principalement utilisés dans les domaines biomédicaux pour la détection de glucose, de petites molécules, de microorganismes, de produits chimiques toxiques pour les aliments, de polluants environnementaux et de nombreux autres analytes.

- D'autre part et à travers notre étude précédente de silice @ Ag dans le chapitre 4, nous pouvons étudier les propriétés optiques de la nanoparticule encapsulée par une monocouche de graphène sous illumination de la lumière extérieure. Considérant que, l'amélioration de l'absorption par graphène peut être maximisée à n'importe quelle longueur d'onde vis-NIR en faisant varier la taille du cœur diélectrique et l'épaisseur de la coque en argent. Ces propriétés optiques peuvent également changer si nous changeons la géométrie ou la nature des nanoparticules

2. Une nouvelle classe de matériaux

Les recherches de graphène ont conduit à la découverte de nombreux autres matériaux 2D, parmi lesquels les dichalcogénures métalliques de transition semi-conducteurs (TMDC), tels que MoS₂, WS₂, ndWSe₂, ont suscité un grand intérêt en raison de leur bande interdite modérée (1≈2 eV) par rapport à la bande interdite nulle du graphène et qui formaient des structures en couches faiblement assemblées dans un ordre d'empilement et une coordination variables.

Parmi les autres matériaux bidimensionnels récemment apparus, citons les isolants topologiques et le phosphore noir. Par exemple, nous avons décrit un photodétecteur graphène – Bi₂Te₃ offrant une sensibilité photoélectriques bien supérieure à celles des dispositifs à base de graphène pur.

Dans le cas du phosphore noir multicouche, avec une bande interdite de 0,3 eV, il agit comme un intermédiaire entre le graphène sans gap et d'autres matériaux 2D tels que les TMDC [28]. Une des propriétés fascinantes du phosphore noir est son anisotropie dans le plan affectant ainsi ses propriétés optiques, électroniques et phononiques [29-31]. À la lumière de cette propriété, nous anticipons les nouvelles fonctions du phosphore noir, telles que les

Conclusion générale

capteurs de polarisation optique, les dispositifs plasmoniques anisotropes et les applications thermoélectriques.

ANNEXE A

Modèle de Mie

1. Extinction, diffusion et absorption

Plusieurs quantités sont nécessaires pour décrire l'interaction d'une particule de taille et de forme quelconques avec une onde incidente. Pour des champs incident ayant une dépendance temporelle harmonique, les champs $E(r)$, $H(r)$ solutions des équations de Maxwell correspondent à la superposition des champs incident $E_0(r)$, $H_0(r)$ et diffusés par la particule $E_s(r)$, $H_s(r)$:

$$E(r) = E_0(r) + E_s(r) ; \quad (\text{A.1})$$

$$H(r) = H_0(r) + H_s(r)$$

Si nous construisons une sphère de rayon R très grand et centrée sur la particule, l'énergie qui traverse la sphère par unité de temps s'exprime par :

$$w_a = - \int_v \nabla \cdot S(r) dr \quad (\text{A.2})$$

Où $S(r)$ est la valeur moyenne temporelle du vecteur de Poynting :

$$S(r) = \frac{1}{2} \Re \{ E(r) \times H^*(r) \} \quad (\text{A.3})$$

Le théorème de la divergence nous permet d'exprimer w_a a comme une intégrale sur la surface S délimitant le volume v de la sphère :

$$w_a = -R^2 \int_S S(r) \cdot nd\Omega_n \quad (\text{A.4})$$

$$w_a = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S \{ E(r) \times H^*(r) \} \cdot nd\Omega_n$$

(A.5)

Où n est un vecteur unité normal à l'élément d'aire $r^2 d\Omega_n$ ($d\Omega_n$ élément d'angle solide dans la direction n). Le vecteur de Poynting $S(r)$ s'écrit sous la forme d'une somme de trois termes :

$$S(r) = S_0(r) + S_s(r) + S_{ext}(r) \quad (\text{A.6})$$

Où

$$S_0(r) = \frac{1}{2} \Re \{ E_0(r) \times H_0^*(r) \} \quad (\text{A.7})$$

$$S_S(r) = \frac{1}{2} \Re \{ E_S(r) \times H_S^*(r) \} \quad (\text{A.8})$$

$$S_{ext}(r) = \frac{1}{2} \Re \{ E_0(r) \times H_S^*(r) + E_S(r) \times H_0^*(r) \} \quad (\text{A.9})$$

$S_0(r)$ est le vecteur de Poynting associe à l'onde incidente. $S_S(r)$ est le vecteur de Poynting des champs diffusés par la particule et le vecteur de Poynting $S_{ext}(r)$ est dû à l'interaction entre les champs incidents et diffusés. La conservation de l'énergie (A.6) permet D'écrire w_a sous la forme d'une somme :

$$w_a = w_0 - w_s + w_{ext} \quad (\text{A.10})$$

Avec

$$w_0 = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S S_0(r) \cdot nd\Omega_n \quad (\text{A.11})$$

$$w_s = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S S_S(r) \cdot nd\Omega_n \quad (\text{A.12})$$

$$w_{ext} = -\frac{R^2}{2} \Re \int_S S_{ext}(r) \cdot nd\Omega_n \quad (\text{A.13})$$

Si le milieu entourant la particule n'est pas absorbant, $S_0(r)$ est indépendant de la position ($S_0(r) = S$) et l'intégrale (A.11) s'annule ($w_0 = 0$). w_{ext} Correspond alors à la somme de l'énergie absorbée w_a et de l'énergie diffusée w_s par unité de temps. L'extinction Correspond donc à l'effet combine de la diffusion et de l'absorption :

$$w_{ext} = w_s + w_a \quad (\text{A.14})$$

Remarquons que si la particule n'est pas absorbante $w_a = 0$, l'extinction correspond alors à la diffusion :

$$w_{ext} = w_s \quad (\text{A.15})$$

Les sections efficaces de diffusion C_S , d'absorption C_a et d'extinction C_{ext} sont définies Comme étant respectivement les énergies absorbée w_a , diffusée w_s et d'extinction w_{ext} par

unité de temps rapportées à l'intensité de l'onde incidente I_0 . Les sections efficaces ont donc pour dimension celle d'une aire et ont pour expression :

$$C_0 = \frac{W_a}{I_0}; C_s = \frac{W_s}{I_0}; C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0} \quad (\text{A.16})$$

2. Développement multipolaire

Nous allons considérer une particule de forme arbitraire placée dans un milieu non absorbant et illuminée par une onde plane. La particule crée une densité de courant induit $j_{ind}(r)$ en réponse aux champs incidents $E_0(r)$ et $H_0(r)$. L'expression (A.4) exprimant l'énergie traversant la sphère de surface S par unité de temps peut se reformuler à partir du théorème de Poynting sous la forme suivante :

$$W_a = -\frac{R^2}{2} \Re \int_v j_{ind}^*(r) \cdot E_0(r) dr^3 \quad (\text{A.17})$$

Où v est le volume délimité par S . L'intégrale $\int_v j_{ind}^*(r) \cdot E_0(r) dr^3$ peut s'écrire sous forme d'un développement multipolaire :

$$\int_v j_{ind}^*(r) \cdot E_0(r) dr^3 = \sum_{q=1}^3 \int_v j_q(r) \cdot \left[E_q(r) + \sum_{l=1}^3 r_l \frac{\partial E_l}{\partial r_l}(r) + \dots \right] dr^3 \quad (\text{A.18})$$

Si la particule est petite devant la longueur d'onde, le champ électrique est uniforme dans la particule. L'approximation consistant à ne garder que les premiers termes se justifie alors. Dans toute notre étude, nous n'allons nous intéresser qu'aux termes relatifs aux dipôles électriques et magnétiques. Les termes liés au quadripôle électrique seront ici négligés :

$$\int_v j_{ind}^*(r) \cdot E_0(r) dr^3 = -i\omega(p \cdot E_0(r) + m \cdot B_0(r)) \quad (\text{A.19})$$

Les moments dipolaires électrique p et magnétique m sont reliés à la densité de courant $j_{ind}(r)$ par :

$$P = -\frac{1}{i\omega} \int dr j_{ind}(r) \quad (\text{A.20})$$

$$m = \frac{1}{2c} \int dr [r \times j_{ind}(r)] \quad (\text{A.21})$$

Les intégrales se limitent au volume de l'objet puisque $j_{ind}(r)=0$ en dehors de la particule. L'interaction entre une onde incidente et une petite particule peut donc être écrite, en première approximation, par l'interaction des champs incidents avec les dipôles établis par la particule en réponse à l'excitation. Classiquement, l'expression des moments dipolaires est trouvée en résolvant les équations de Maxwell avec les conditions de raccord entre les champs

à la surface de l'objet, comme nous allons le voir au travers de l'exemple d'une particule sphérique.

3. Modes propres retardés d'une sphère diélectrique

Étudions dans un premier temps, les modes propres d'une sphère diélectrique, $(\epsilon_2(w), \mu_2)$. La sphère est placée à l'origine d'un système de coordonnées sphériques (Fig.A.1).

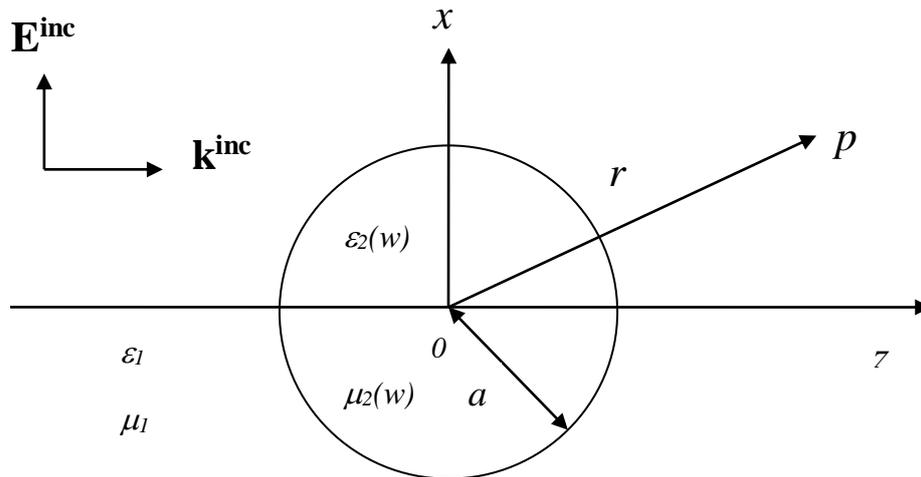


Fig.A.1 Diffusion d'une onde incidente \vec{E}_{int} par une sphère de rayon a , de constante diélectrique ϵ_2 et d'une perméabilité magnétique μ_2 . Le milieu extérieur est caractérisé par ϵ_1 et μ_1 .

$\epsilon(r, w)$ Représente la constante diélectrique du système considéré : si $|r| < a$ $\epsilon(r, w) = \epsilon_2(r, w)$, Sinon $\epsilon(r, w) = \epsilon_1(r, w)$ (Fig. A.1)

La solution de l'équation d'onde de Helmholtz scalaire exprimée en coordonnées sphériques (r, θ, Φ) :

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi_l(r)}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial^2 \psi}{\partial \theta^2} \right) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \left(\frac{\partial^2 \psi_l(r)}{\partial \varphi^2} \right) + K^2(r) = 0 \quad (\text{A.22})$$

Est bien connue :

$$\psi_l(r) = \psi_{\sigma nm}(r) = p_n^m(\cos(\theta)) Z_n(kr) \{ \cos(m\varphi) \delta_{\sigma,e} + \sin(m\varphi) \delta_{\sigma,o} \} \quad (\text{A.23})$$

L'indices σ renseigne respectivement sur la parité paire e et impaire o de la solution en fonction de φ . Les conditions aux limites obligent les champs à être non divergents à l'origine et à l'infini ce qui impose que les $z_n(kr)$ soient les fonctions de Bessel sphérique ($j_n(kr)$) si $r < a$ et des fonctions de Hankel ($h_n(kr)$) si $r > a$. Les fonctions $p_n^m(x)$ sont les polynômes de Legendre associés. Les nombres quantiques principaux (n) et azimuthal (m) prennent les valeurs suivantes :

$$n = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (\text{A.24})$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n \quad (\text{A.25})$$

Les vecteurs propres $M_{\sigma nm}$ et $N_{\sigma nm}$ sont habituellement générés à partir d'un vecteur constant c . Dans le cas des coordonnées sphériques, ce vecteur arbitraire engendre des vecteurs $M_{\sigma nm}$ et $N_{\sigma nm}$ qui ne sont plus orthogonaux ni purement tangents sur toute une surface sphérique. Toutefois, si c est remplacé par le vecteur position r , les vecteurs alors générés retrouvent les propriétés souhaitées.

$$M_{\sigma nm}(r) = \nabla \times (r \psi_{\sigma nm}(r)) \quad (\text{A.26})$$

$$N_{\sigma nm}(r) = \frac{1}{k} \nabla \times M_{\sigma nm}(r) \quad (\text{A.27})$$

En coordonnées sphériques, les champs électrique et magnétique s'expriment alors sous la forme :

$$E(r) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \sum_{\sigma=e}^o \{a_{\sigma nm} N_{\sigma nm}(r) + b_{\sigma nm} M_{\sigma nm}(r)\} \quad (\text{A.28})$$

$$H(r) = \frac{-ik}{\omega \mu_0 \mu} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \sum_{\sigma=e}^o \{a_{\sigma nm} M_{\sigma nm}(r) + b_{\sigma nm} N_{\sigma nm}(r)\} \quad (\text{A.29})$$

Où $a_{\sigma nm}$ et $b_{\sigma nm}$ sont des coefficients à déterminer

Afin de trouver les modes de la sphère, il faut appliquer les conditions de raccord des champs à l'interface de la sphère avec le milieu extérieur ($r=a$). Par un calcul complet qui ne présente pas de difficulté, on montre que pour chaque fréquence correspondante à un mode, le dénominateur d'un des coefficients $a_{\sigma nm}$ ou $b_{\sigma nm}$ devient nul et la fonction propre $M_{\sigma nm}$ ou $N_{\sigma nm}$ correspondante domine. Pour les modes $a_{\sigma nm} \neq 0$ et $b_{\sigma nm} = 0$, les fréquences sont solutions de l'équation suivante :

$$\frac{[k_1 a h_n(k_1 r)]'}{h_n(k_1 r)} = \frac{\mu_2 [k_2 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_1 j_n(k_2 a)} \quad (\text{A.30})$$

Où les dérivées se calculent par rapport à la variable $k_1 a$ de même, les fréquences des modes $a_{\sigma nm} = 0$ et $b_{\sigma nm} \neq 0$ satisfont :

$$\frac{[k_1 a h_n(k_1 r)]'}{h_n(k_1 r)} = \frac{\mu_1 [k_2 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_2 j_n(k_2 a)} \quad (\text{A.31})$$

Les fréquences pour lesquelles les équations (A.30) et (A.31) sont exactement satisfaites, sont les fréquences propres de la sphère. La géométrie sphérique impose une dégénérescence en $2n+1$.

4. la réponse optique d'une sphère

L'étude de la diffusion de la lumière par une sphère d'indice de réfraction différent de celui du vide, a débute vers le XIX^{ème} siècle par M. Faraday. Ce n'est cependant qu'au début du XX^{ème} siècle que le problème fut résolu. Les articles célèbres de Mie et Debye datant respectivement de 1908 et 1909, restent des références sur ce sujet. Il n'est pas clair d'identifier qui des deux a construit le premier la solution du problème de la sphère, mais tous les livres et articles écrits par la suite, y ont associé le nom de Mie, dont l'article fut le premier sous presse. Le problème de Mie est la réponse d'une sphère isolée et homogène placée dans un milieu infini et également homogène (ϵ_1, μ_1), à une onde plane incidente. Les résultats de cette théorie sont d'une grande importance dans de nombreux domaines de la physique (astrophysique, optique de champ proche, météorologie, etc...), mais les difficultés de l'évaluation numérique ont longtemps entravé l'exploitation des résultats analytiques. Le problème de la diffusion de Mie diffère de celui des modes propres par la présence d'une onde incidente de fréquence w/c et d'amplitude E_0 . Afin d'exprimer l'onde incidente et les conditions de raccord dans le même système de coordonnées, il est nécessaire de connaître le développement d'une onde plane sous la forme des vecteurs propres que nous venons de trouver. Si l'onde incidente est polarisée dans la direction x et se déplaçant dans la direction z , la symétrie simplifie la dernière équation. Il ne reste que la contribution $m = 1$, ce qui donne un développement contenant des fonctions de Bessel sphérique de 1^{ère} espèce pour la partie radiale et des fonctions de Legendre de 1^{ère} espèce pour la partie angulaire (θ) :

$$E_0(r) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(M_{oln}^{(1)}(r) - iN_{eln}^{(1)}(r) \right) \quad (\text{A.32})$$

De même pour le champ magnétique incident :

$$H_0(r) = \frac{-k}{w\mu_1} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(M_{eln}^{(1)}(r) + iN_{oln}^{(1)}(r) \right) \quad (\text{A.33})$$

Remarquons ici que la présence du champ incident polarisé suivant l'axe ox brise la symétrie sphérique et modifie les conditions de raccord par rapport à la situation sans champ incident. On peut alors anticiper le fait que seul les modes propres $m = 1$ pourront être excités. Le champ total est forme de la somme des champs incidents et des champs diffusés par la sphère. La solution peut être exprimée comme une combinaison linéaire des fonctions propres puisqu'elles forment un système complet de fonctions orthogonales. Les propriétés, notamment leur caractéristique singulière ou non à l'origine, des fonctions utilisées nécessitent d'exprimer la solution sous deux formes. Une qui représentera les champs à l'intérieur de la sphère, et l'autre qui décrira les champs à l'extérieur. Ces solutions devront

donc respecter les conditions de raccord à l'interface de la sphère. Ces calculs ne présentent pas de difficulté particulière et amènent aux expressions des champs à l'intérieur de la sphère:

$$E(r) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(ic_n M_{oln}^{(1)}(r) - id_n N_{eln}^{(1)}(r) \right) \quad (\text{A.34})$$

$$H(r) = \frac{-k_2}{w\mu_2} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(d_n M_{eln}^{(1)}(r) + ic_n N_{oln}^{(1)}(r) \right) \quad (\text{A.35})$$

Pour les champs diffusés par la sphère, nous trouvons :

$$E_S(r) = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(ia_n M_{oln}^{(3)}(r) - b_n N_{eln}^{(3)}(r) \right) \quad (\text{A.36})$$

$$H_S(r) = \frac{-k_1}{w\mu_1} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left(ib_n M_{eln}^{(3)}(r) + a_n N_{oln}^{(3)}(r) \right) \quad (\text{A.37})$$

La présence de l'indice (3) indique un développement des fonctions $M_{\sigma 1n}^{(3)}$ et $N_{\sigma 1n}^{(3)}$ contenant des fonctions de Hankel. Les coefficients c_n , b_n , a_n , et d_n ne dépendent que de $k_1 a$ et de $k_2 a$:

$$a_n = \frac{\mu_2 j_n(k_2 a) [k_1 a j_n(k_1 a)]' - \mu_1 j_n(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_2 j_n(k_2 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'} \quad (\text{A.38})$$

$$b_n = \frac{\mu_1 j_n(k_1 a) [k_1 a j_n(k_1 a)]' - \mu_2 j_n(k_2 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_1 j_n(k_2 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_2 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'} \quad (\text{A.39})$$

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n(k_1 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_2 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_1 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_1 j_n(k_2 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_2 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'} \quad (\text{A.40})$$

$$d_n = \frac{\mu_2 j_n(k_1 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_1 a j_n(k_2 a)]'}{\mu_2 j_n(k_2 a) [k_1 a h_n^{(1)}(k_1 a)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(k_1 a) [k_2 a j_n(k_2 a)]'} \quad (\text{A.41})$$

A noter que le coefficient c_n (d_n) possède le même dénominateur que b_n (a_n) dont les zéros correspondent aux fréquences des modes propres données par l'équation (A.30, A.31). La fréquence d'un mode propre est complexe, toutefois, si la partie imaginaire est petite et si la

fréquence de l'onde incidente s'approche de celle de la partie réelle d'un mode propre, il apparaît un phénomène de résonance, appelée résonance de *Mie*. Dans le cas de la sphère, les expressions de $E_S(r)$ et $H_S(r)$ conduisent aux expressions des sections efficaces de diffusion C_{sca} et d'extinction C_{ext} suivantes :

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re\{a_n + b_n\} \quad (\text{A.42})$$

$$\Im \varepsilon_2 = 0 \quad C_{ext} = C_{sca} \quad (\text{A.43})$$

L'obtention de la solution analytique, résumée ici, est relativement facile pour le lecteur familiarisé avec les fonctions spéciales. Le problème de Mie est donc surtout un problème numérique puisqu'il nécessite de calculer les fonctions de Bessel ainsi que d'évaluer les séries contenues dans les différents coefficients. Ce problème numérique a fait l'objet de nombreux développements qui se sont amplifiés à partir des années 1970, date où la puissance de calcul des ordinateurs devenait suffisante pour aborder les différents régimes d'ordres de grandeurs.

ANNEXE B

1. Algorithmes génétiques

John Holland, ses collègues et ses étudiants ont développé à l'université de Michigan les Algorithmes Génétiques (AGs), métaphores biologiques inspirées des mécanismes de l'évolution darwinienne (sélection naturelle) et de la génétique. Ces métaphores prennent la forme d'algorithmes de recherche appelés "algorithmes génétiques". Ces algorithmes font partie de la classe des algorithmes dits stochastiques. En effet une grande partie de leur fonctionnement est basée sur le hasard. Bien qu'utilisant le hasard, les AGs ne sont pas purement aléatoires. Ils exploitent efficacement l'information obtenue précédemment pour spéculer sur la position de nouveaux points à explorer, avec l'espoir d'améliorer la performance. Les algorithmes génétiques permettent à une population de solutions de converger vers les solutions optimales. Pour ce faire, ils vont utiliser un mécanisme de sélection des individus de la population (les solutions potentielles). Les individus sélectionnés vont être croisés entre eux (exploitation), et certains vont être mutés (exploration). Ces mécanismes d'exploitation et d'exploration vont permettre de converger vers les bonnes solutions en évitant, autant que faire se peut, les optima locaux

2. Terminologie et éléments de base

Un algorithme génétique recherche les extrêmes d'une fonction définie sur un espace de données appelé *population*. Par analogie avec la génétique, chaque *individu* de cette population est un chromosome et chaque *caractéristique* de l'individu est un gène. Dans un cas simple, un gène sera représenté par un bit (0 ou 1), un chromosome par une chaîne de bits. Chaque gène représente une partie élémentaire du problème, il peut être assimilé à une variable et peut prendre des valeurs différentes appelées *allèles*. La position du gène dans le chromosome se nomme *locus*. On parle également de *génotype* et de *phénotype*. Le génotype représente l'ensemble des valeurs des gènes du chromosome alors que le phénotype représente la solution réelle après transformation du chromosome. Lors de la génération d'une nouvelle population, des opérateurs génétiques tels que la sélection, le croisement et la mutation sont nécessaires pour la manipulation des chromosomes. Le tableau 1. Présente une récapitulation de la terminologie naturelle et celle utilisée par les algorithmes génétiques.

Les AGs utilisent donc un vocabulaire similaire à celui de la génétique. On parlera ainsi d'individus ou chromosomes dans une population. Chaque individu ou chromosome est constitué d'un ensemble d'éléments appelés gènes contenant les caractères héréditaires de l'individu. Ils utilisent un mécanisme de sélection naturelle, basée essentiellement sur la reproduction et sur le codage génétique qui stocke les informations décrivant l'individu sous forme de gènes imitant les systèmes naturels de l'évolution des espèces.

Tableau B.1. Comparaison de la terminologie naturelle et celle des algorithmes génétiques

Nature	Algorithme génétique
Chromosome	Chaîne
Gène	Trait, caractéristique
Allèle	Valeur de la caractéristique
Locus	Position dans la chaîne
Génotype	Structure Ensemble des valeurs des gènes
Phénotype	Ensemble de paramètres, structure décodée Evaluation d'un génotype

3. Conception d'un algorithme génétique

La simplicité de mise en oeuvre et l'efficacité constituent deux des caractéristiques les plus attrayantes de l'approche proposée par les AGs. La mise en oeuvre d'un algorithme génétique sollicite la disponibilité :

- d'une *représentation génétique* du problème, c'est-à-dire un codage approprié des solutions sous la forme de chromosomes. Cette étape associe à chacun des points de l'espace de recherche une structure de données. Elle se place généralement après une phase de modélisation mathématique du problème traité. La qualité du codage des données conditionne le succès des algorithmes génétiques ;
- d'un *mécanisme de génération* de la population initiale. Ce mécanisme doit être capable de produire une population non homogène qui servira de base pour les générations futures. Le choix de la population initiale est important car il peut prendre plus ou moins rapidement la convergence vers l'optimum global. Dans le cas où l'on ne connaît rien sur le problème à résoudre, il est essentiel que la population initiale soit répartie sur tout le domaine de recherche ;
- d'une *fonction d'évaluation* pour mesurer la force de chaque chromosome ;
- d'un *mode de sélection* des chromosomes à reproduire ;
- des *opérateurs* permettant de diversifier la population au cours des générations et d'explorer l'espace de recherche. L'opérateur de croisement recompose les gènes d'individus existant dans la population, l'opérateur de mutation a pour but de garantir l'exploration de l'espace de recherche ;
- des *valeurs* pour les *paramètres* qu'utilise l'algorithme : taille de la population, nombre total de générations ou critère d'arrêt, probabilités de croisement et de mutation.

4. Les étapes de l'algorithme génétique

L'algorithme génétique commence par une génération d'une population initiale de P_{size} individus, pour lesquels nous calculons leurs fitness et nous sélectionnons les individus par une méthode de sélection. Ces individus seront manipulés par un opérateur de croisement qui les choisit selon une probabilité P_{cross} . Leurs résultats peuvent être mutés par un opérateur de mutation avec une probabilité de mutation P_{mut} . Les phases de sélection et de recombinaison (croisement et mutation) permettent de générer une nouvelle population d'individus, qui ont de bonnes chances d'être plus forts que ceux de la génération précédente. Les individus issus de la phase de recombinaison seront insérés par une méthode d'insertion dans la nouvelle population, dont nous évaluons la valeur de la fonction objective de chacun de ses individus. De génération en génération, la force des individus de la population augmente et un test d'arrêt sera effectué pour décider quand arrêter l'algorithme. La figure B.1 présente un schéma de fonctionnement général de l'algorithme génétique. Les différentes étapes de ce dernier sont présentées, en détail, dans les sections suivantes.

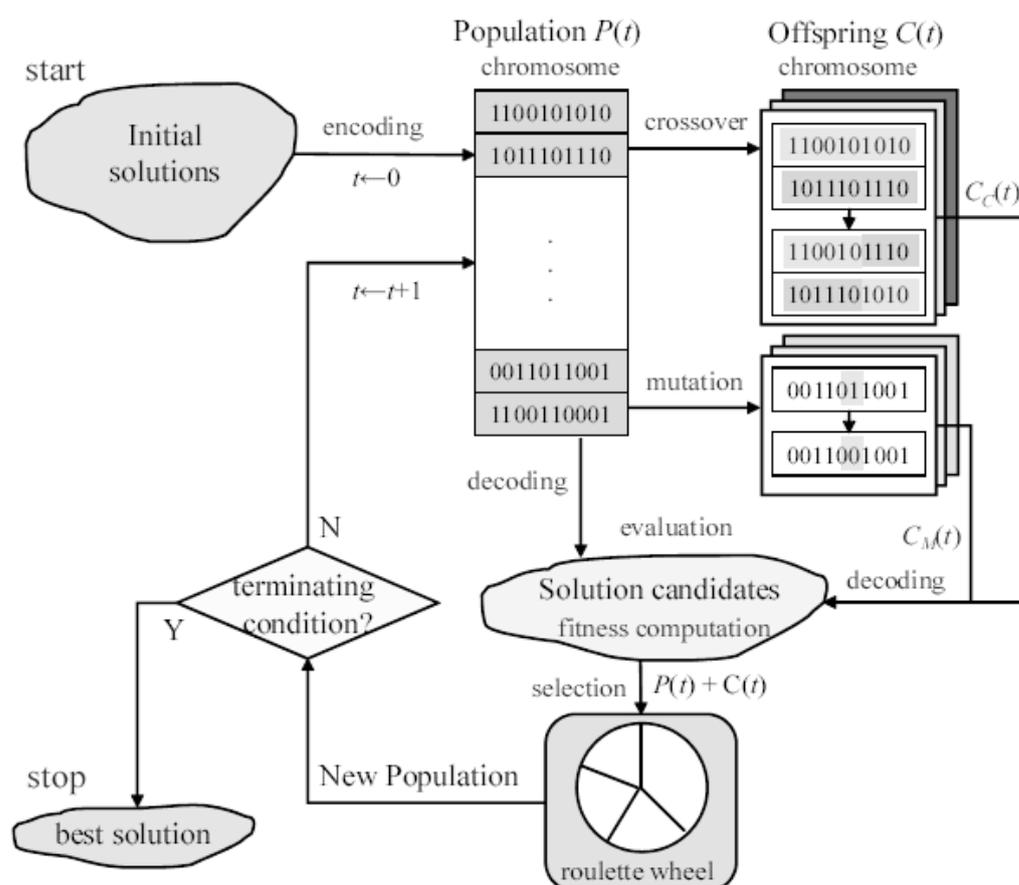


Figure.B.1. La structure générale des algorithmes génétiques

4.1 Codage

Le codage est une modélisation d'une solution d'un problème donné sous forme d'une séquence de caractères appelée chromosome où chaque caractère, dit aussi gène, représente une variable ou une partie du problème. La tâche principale consiste à choisir le contenu des gènes qui facilite la description du problème et respecte ses contraintes. La littérature définit deux types de codage : binaire et réel.

4.1.1 Codage binaire

Le codage classique utilise l'alphabet binaire : 0,1. Dans ce cas le chromosome représente simplement une suite de 0 et de 1. Le codage binaire est également indépendant des opérateurs génétiques (croisement et mutation) du moment où ces derniers ne nécessitent aucune spécification. En effet, toute manipulation d'un chromosome donne naissance à un nouveau chromosome valide. Dans la pratique, le codage binaire peut présenter des difficultés. En effet, il est parfois très difficile ou très lourd de coder des solutions de cette manière. En outre, dans certain cas la taille mémoire requise peut devenir prohibitive.

4.1.2 Codage réel

Pour certain problème d'optimisation, il est plus pratique d'utiliser un codage réel des chromosomes. Un gène est ainsi représenté par un nombre réel au lieu d'avoir à coder les réels en binaire puis de les décoder pour les transformer en solutions effectives. Le codage réel permet d'augmenter l'efficacité de l'algorithme génétique et d'éviter des opérations de décodage supplémentaires. En effet, un chromosome codé en réels est plus court que celui codé en binaire.

4.2 Génération de la population initiale

Plusieurs mécanismes de génération de la population initiale sont utilisés dans la littérature (Caux et al., 1995). Le problème principal dans cette étape est le choix de la taille de la population. Si la taille de la population est trop grande, le temps de calcul augmente et demande un espace mémoire important. Par contre, une population de taille très petite, la solution obtenue n'est pas satisfaisante. Il faut donc trouver le bon compromis.

4.2.1. Espace de recherche des solutions

La plupart des méthodes d'optimisation effectuent une recherche point à point. Les règles de transition d'un point à un autre sont souvent déterministes et la solution trouvée est souvent un optimum local au lieu d'être un optimum global. Les AGs, effectuent la recherche à partir d'une population de chaînes générées aléatoirement. Dans cette population, on retrouvera à la fois des candidats très performants et d'autres qui le sont moins. Le parallélisme induit est un avantage évident car l'approche de la recherche à partir

d'une population peut être perçue comme une recherche locale dans un sens généralisé. Ce n'est pas le voisinage d'une seule solution qui est explorée, mais le voisinage de toute la population; ce qui ne devrait pas être assimilé à une simple union des voisinages individuels. Ainsi donc, une population initiale diversifiée offre plus de chances de bien cerner la recherche et de mieux se rapprocher de la solution optimale, sinon on risque d'obtenir des espèces dégénérées et la probabilité de converger vers un minimum global est ainsi fortement réduite.

4.2.2. Population initiale

Une fois le codage choisi, une population initiale formée de solutions admissibles du problème doit être déterminée. Plusieurs mécanismes de génération de la population initiale sont utilisés dans la littérature. Le choix de l'initialisation se fera en fonction des connaissances que l'utilisateur a sur le problème. S'il n'a pas d'informations particulières, alors une initialisation aléatoire, la plus uniforme possible afin de favoriser une exploration de l'espace de recherche maximum, sera la plus adaptée. Mais dans d'autres cas, il est possible d'utiliser d'autres mécanismes. Par ailleurs, cette étape présente un problème principal qui est celui du choix de la taille de la population. En effet une population trop grande augmente le temps de calcul et demande un espace mémoire considérable, alors qu'une population trop petite conduit à l'obtention d'un optimum local.

4.3 Evaluation : fitness

Une fonction d'évaluation est utilisée pour mesurer les performances de chaque individu, qui correspond à une solution donnée du problème à résoudre. Cette fonction permet d'évaluer la capacité d'un individu à survivre en lui affectant un poids appelé fitness. La force de chaque chromosome de la population est calculée afin que les plus forts soient retenus dans la phase de sélection, puis modifiés dans la phase de croisement et mutation.

4.4 L'opérateur de sélection

Cet opérateur définit quels seront les individus de P qui vont être dupliqués dans la nouvelle population P_1 et vont servir de parents. Cet opérateur est important puisqu'il permet aux individus de survivre. La probabilité de survie d'un individu sera directement liée à son efficacité dans la population. Il ya quatre types de méthodes de sélection différentes :

- *La méthode de la "loterie biaisée"* (roulette wheel) de Goldberg, la plus célèbre où chaque individu a une chance d'être sélectionné proportionnelle à sa performance cette dernière est désigné par un secteur dans la roue.
- *La sélection par tournoi* : le tournoi le plus simple consiste à choisir aléatoirement un nombre k d'individus dans la population et à sélectionner celui qui a la meilleure performance. Les individus qui participent à un tournoi sont remis ou sont retirés de la

population, selon le choix de l'utilisateur. Avec le tournoi binaire, sur deux individus en compétition, le meilleur gagne avec une probabilité P_2 $[0,5; 1]$.

- *sélection par rang* : consiste à ranger les individus de la population dans un ordre croissant ou décroissant, selon l'objectif (fonction fitness).
- *sélection aléatoire* : cette sélection se fait aléatoirement, uniformément et sans intervention de la valeur d'adaptation. Chaque individu a donc une probabilité uniforme $1/P_{size}$ d'être sélectionné, où P_{size} est le nombre total d'individus dans la population.

4.5 Opérateur de croisement ou crossover

Le croisement permet la production de chromosomes qui héritent partiellement des caractéristiques des parents. Son rôle fondamental est de permettre la recombinaison des informations présentes dans la population. Cet opérateur est appliqué après application de la sélection sur la population P , on peut noter que le nombre de points de croisements et la probabilité de croisement pc permettent d'introduire plus ou moins de diversité. L'opérateur de croisement favorise l'exploration de l'espace de recherche. Selon la littérature, plusieurs opérateurs de croisement sont proposés, nous citons ici les plus utilisés :

- **Croisement en 1-point** : c'est le croisement le plus simple et le plus connu dans la littérature. Il consiste à choisir au hasard un point de croisement pour chaque couple de chromosomes. Les sous-chaînes situées après ce point sont par la suite inter-changées pour former les deux fils (Figure B.2)

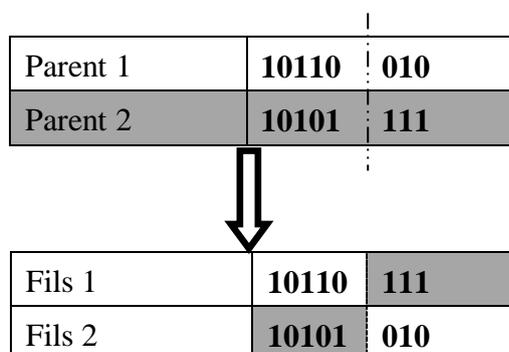


Figure B.2. Croisement en un point de deux chromosomes

- **Croisement en 2-points** : Ce type de croisement est utilisé en choisissant aléatoirement 2 points de coupure pour dissocier chaque parent en 3 fragments. Les 2 fragments en extrémités pour le Parent1 (respectivement Parent2) sont copiés à l'Enfant1 (respectivement Enfant2). On complète la partie restante de l'Enfant1 par les éléments du Parent2 et la partie restante de l'Enfant2 par les éléments du Parent1 en balayant de gauche à droite et en ne reprenant que les éléments non encore transmis. La figure B.3 présente un exemple illustratif de ce type de croisement.

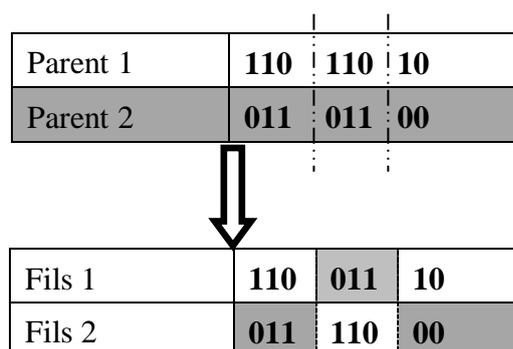


Figure B.3. Croisement en un point de deux chromosomes

- **Croisement uniforme** : cette technique génère des progénitures gène par gène à partir des deux parents. Il existe des versions distinctes de ce croisement. La plus connue est celle qui utilise un masque. S'il est égal à 1, l'enfant 1 reçoit l'allèle correspondant du parent 1 et l'enfant 2 reçoit celui du parent 2. Sinon, l'échange se fait dans l'autre sens (Figure B.4).

Parent 1	1	0	1	1	0	0	1	1
Parent 2	0	0	0	1	1	0	1	0
Masque	1	1	0	1	0	1	1	0
Fils 1	1	0	0	1	1	0	1	0
Fils 2	0	0	1	1	0	0	1	1

Figure B.4. Croisement uniforme

4.6 L'opérateur de mutation

Cet opérateur change la valeur allélique d'un gène avec une probabilité p_m très faible. Une mutation consiste simplement en l'inversion d'un bit (ou de plusieurs bits) (voir la figure B.5). L'opérateur de mutation modifie donc de manière complètement aléatoire les caractéristiques d'une solution, ce qui permet d'introduire et de maintenir la diversité au sein de notre population de solutions. Ce opérateur introduit du bruit dans la population.

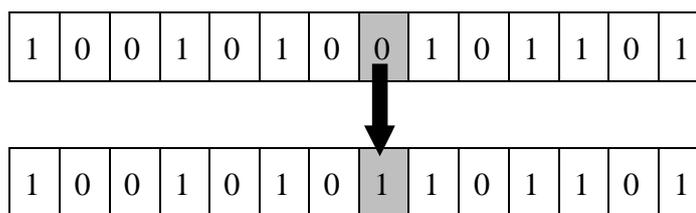


Figure B.5. Une mutation

4.7 Insertion

Après l'étape de mutation, on utilise une méthode d'insertion pour générer une nouvelle population. Plusieurs stratégies ont été présentées dans la littérature :

- Première stratégie, consiste à choisir les P individus à partir des enfants déjà créés par les opérateurs de croisement et mutation. dans ce cas, les parents sont remplacés par les enfants déplacés.
- Une autre stratégie consiste à choisir les P individus à partir des P parents de la population précédente et de P nouveaux enfants. Achaque itération, les individus fils qui remplaceront les plus mauvais parents. Le reste survit et sera copié dans la nouvelle génération.

4.8 Critère d'arrêt

Le test d'arrêt joue un rôle très important dans le jugement de la qualité des individus. Les critères d'arrêt sont de deux types :

- arrêt après un nombre fixé a priori de générations.
- arrêt lorsque la population cesse d'évoluer ou n'évolue plus suffisamment.

Les algorithmes génétiques ont prouvé leurs performances, dans la littérature, en tant qu'outils de résolution des problèmes réels.

5. Avantages et inconvénients des algorithmes génétiques

5.1 Avantages des AGs

- Les AGs opèrent au niveau du codage des paramètres sans se soucier de leur nature, donc ils s'appliquent à de nombreuses classes de problèmes, qui dépendent éventuellement de plusieurs paramètres de natures différentes (booléens, entiers, réels, fonctions...).
- Pour les mêmes raisons un AG est dans l'idéal totalement indépendant de la nature du problème et de la fonctionnelle à optimiser, car il ne se sert que des valeurs d'adaptation, qui peuvent être très différentes des valeurs de la fonction à optimiser, même si elles sont calculées à partir de cette dernière.
- Potentiellement les AGs explorent tous l'espace des points en même temps, ce qui limite les risques de tomber dans des optimums locaux.
- Les AGs ne se servent que des valeurs de la fonctionnelle pour optimiser cette dernière, il n'y a pas besoin d'effectuer de coûteux et parfois très complexes calculs.
- Les AGs présentent une grande robustesse c'est-à-dire une grande capacité à trouver les optimums globaux des problèmes d'optimisation.

5.2 Inconvénients des AGs

- Les AGs ne sont encore actuellement pas très efficaces en coût (ou vitesse de convergence), vis-à-vis de méthodes d'optimisation plus classiques.
- Parfois les AGs convergent très vite vers un individu particulier de la population dont la valeur d'adaptation est très élevée.
- Le respect de la contrainte de domaine par la solution codée sous forme de chaîne de bits pose parfois problème. Il faut bien choisir le codage, voir modifier les opérateurs.
- L'utilisation d'un AG ne garantit pas le succès de l'optimisation.
- En pratique l'efficacité d'un AG dépend souvent de la nature du problème d'optimisation. Selon les cas de choix des opérateurs et des paramètres seront souvent critiques, mais aucune théorie générale ne permet de connaître avec certitude la bonne paramétrisation, il faudra faire plusieurs expériences pour s'en approcher.

ANNEXE C

Principe de la Méthode des Volumes Finis

La technique des volumes finis consiste à discrétiser la forme intégrale des équations de conservations plutôt que leurs formes différentielles. Le résultat de l'intégration exprime la conservation exacte de la grandeur physique Φ , sur chaque volume de contrôle. Cette relation claire entre l'algorithme numérique et le principe de conservation physique détermine la principale attraction de la méthode des volumes finis et son concept devient plus facile à comprendre.

Cette méthode va être appliquée sur les équations de transport qui peuvent être écrites sous la forme générale suivante:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \text{div}(\rho u\phi) = \text{div}(\Gamma \cdot \text{grad}(\phi)) + S_\phi \quad (\text{C.1})$$

1- APPLICATION A L'INTEGRATION D'UNE EQUATION DE TRANSPORT

L'évaluation des différentes intégrales de l'équation de convection-diffusion ci-dessous exige qu'on fasse un certain nombre d'approximations de façon à former un système d'équation linéaires liant entre elles les valeurs de la fonction ϕ aux points du maillage P .

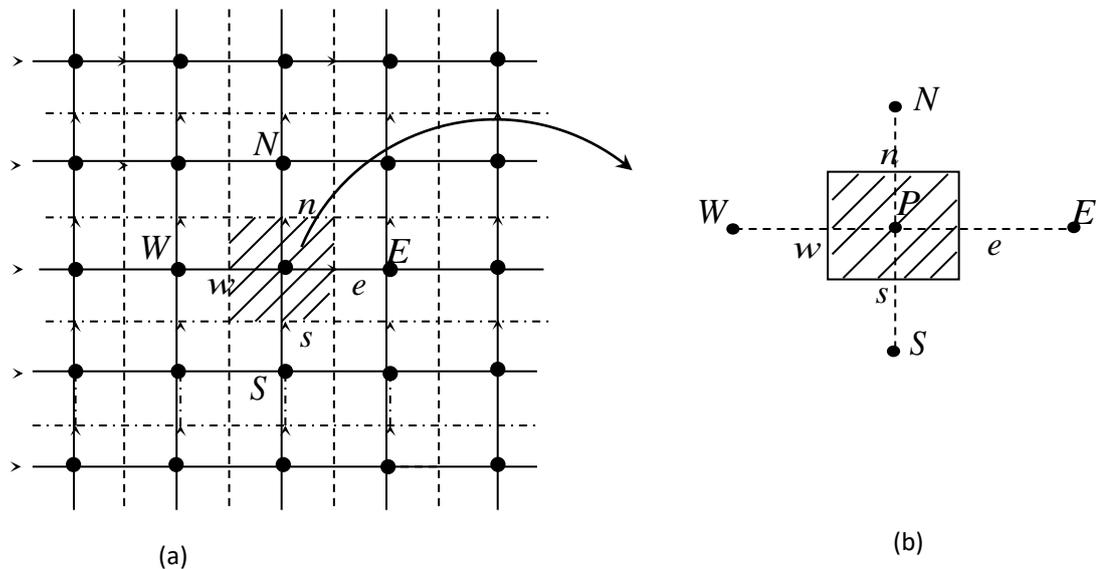


Fig. C.2. Schéma de discrétisation. (a) domaine de calcul, (b) volume de contrôle.

$$\int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial \rho\phi}{\partial t} + \frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} + \frac{\partial \rho V \phi}{\partial y} \right) dv dt = \int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + s_\phi \right) dv dt \quad (\text{C.2})$$

$$dv = dx \, dy$$

Pour aborder l'intégration de l'équation de transport, nous commençons par définir à l'intérieur du domaine de calcul un maillage constitué d'un réseau de points P dans un repère cartésien. L'approche du type volume de contrôle exige que l'on définisse autour du point P un volume élémentaire sur lequel on va intégrer l'équation aux dérivées partielles. Pour deux points voisins, les volumes de contrôle respectifs doivent posséder un côté commun. Il s'en suit que la réunion de tous les volumes de contrôle couvre l'ensemble du domaine de calcul. Cette propriété fondamentale va nous permettre de mettre en évidence des propriétés de conservation des flux locaux et globaux

2- Discrétisation des Différents Termes

- **Terme de Stockage**

$$\int_{VC} \int_t^{t+\Delta t} \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) \right) dt \, dx \, dy = (\rho\phi) \Big|_t^{t+\Delta t} \cdot \Delta x \cdot \Delta y = \left((\rho\phi)_p^{t+\Delta t} - (\rho\phi)_p^t \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \quad (\text{C.3})$$

- **Terme Convectif Suivant x**

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} \right) dx \, dy \, dt = (\rho U \phi) \Big|_w^e \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \left((\rho U \phi)_e - (\rho U \phi)_w \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta t \quad (\text{C.4})$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial \rho U \phi}{\partial x} \right) dx \, dy \, dt = (F_e \phi_e - F_w \phi_w) \cdot \Delta t \quad (\text{C.5})$$

Avec: $F_e = \rho U_e \cdot \Delta y \quad (\text{C.6})$

$$F_w = \rho U_w \cdot \Delta y \quad (\text{C.7})$$

- **Terme Convectif Suivant y**

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial \rho V \phi}{\partial y} \right) dy \, dx \, dt = (\rho V \phi) \Big|_s^n \cdot \Delta x \cdot \Delta t = \left((\rho V \phi)_n - (\rho V \phi)_s \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta t = (F_n \phi_n - F_s \phi_s) \cdot \Delta t \quad (\text{C.8})$$

Avec:

$$F_n = \rho \cdot V_n \cdot \Delta x \quad (\text{C.9})$$

$$F_s = \rho \cdot V_s \cdot \Delta x \quad (\text{C.10})$$

- **Terme Diffusif Suivant x**

$$\begin{aligned}
\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right) dx dy dt &= \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \Big|_w^e \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_e - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \Big|_w \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta t \\
&= \left(\Gamma_e \frac{\phi_E - \phi_p}{\delta x_{PE}} - \Gamma_w \frac{\phi_p - \phi_w}{\delta x_{wp}} \right) \cdot \Delta y \cdot \Delta t = \left(\frac{\Gamma_e \cdot \Delta y}{\delta x_{pe}} \cdot (\phi_E - \phi_p) - \frac{\Gamma_w \cdot \Delta y}{\delta x_{wp}} \cdot (\phi_p - \phi_w) \right) \cdot \Delta t \quad (C.11) \\
&= (D_e \cdot (\phi_E - \phi_p) - D_w \cdot (\phi_p - \phi_w)) \cdot \Delta t
\end{aligned}$$

Avec:

$$D_e = \frac{\Gamma_e \cdot \Delta y}{\delta x_{pe}} \quad (C.12)$$

$$D_w = \frac{\Gamma_w \cdot \Delta y}{\delta x_{wp}} \quad (C.13)$$

- **Terme Diffusif Suivant y**

$$\begin{aligned}
\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \right) dx dy dt &= \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \Big|_s^n \cdot \Delta x \cdot \Delta t = \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_n - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \Big|_s \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta t \\
&= \left(\Gamma_n \frac{\phi_N - \phi_p}{\delta y_{PN}} - \Gamma_s \frac{\phi_p - \phi_s}{\delta y_{SP}} \right) \cdot \Delta x \cdot \Delta t = \left(\frac{\Gamma_n \cdot \Delta x}{\delta y_{PN}} \cdot (\phi_N - \phi_p) - \frac{\Gamma_s \cdot \Delta x}{\delta y_{SP}} \cdot (\phi_p - \phi_s) \right) \cdot \Delta t \quad (C.14) \\
&= (D_n \cdot (\phi_N - \phi_p) - D_s \cdot (\phi_p - \phi_s)) \cdot \Delta t
\end{aligned}$$

Avec :

$$D_n = \frac{\Gamma_n \cdot \Delta x}{\delta y_{NP}} \quad (C.15)$$

$$D_s = \frac{\Gamma_s \cdot \Delta x}{\delta y_{SP}} \quad (C.16)$$

- **Terme Source**

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{VC} (S_\phi) dv dt = (S_\phi) \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t = (S_p \cdot \phi_p + S_u) \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta t \quad (C.17)$$

On considère que le terme source S_ϕ est linéaire par rapport (ϕ). Après une substitution dans l'équation de transport-diffusion et en appliquant un schéma implicite pour le temps, on obtient la forme discrétisée suivante :

$$\begin{aligned}
& a_p^0 (\phi_p^{t+\Delta t} - \phi_p^t) + (F_e \phi_e^{t+\Delta t} - F_w \phi_w^{t+\Delta t}) + (F_n \phi_n^{t+\Delta t} - F_s \phi_s^{t+\Delta t}) = \\
& (D_e (\phi_E^{t+\Delta t} - \phi_P^{t+\Delta t})) - (D_w (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_W^{t+\Delta t})) + \\
& (D_n (\phi_N^{t+\Delta t} - \phi_P^{t+\Delta t})) - (D_s (\phi_P^{t+\Delta t} - \phi_S^{t+\Delta t})) + \\
& (S_p \cdot \phi_P^{t+\Delta t} + S_u) \Delta x \cdot \Delta y
\end{aligned} \tag{C.18}$$

Avec :

$$a_p^0 = \rho \frac{\Delta x \cdot \Delta y}{\Delta t} \tag{C.19}$$

Pour arriver à une forme finale, on doit choisir un schéma de discrétisation des termes convectifs. Le schéma employé pour la discrétisation est le schéma hybride. Ce schéma, dont la précision spatiale est réduite au premier ordre, possède les propriétés de transport et de conservation. Le schéma hybride se réduit à l'approximation du schéma centrée CSD lorsque $|Pe_m| < 2$, mais il devient identique au schéma Upwind UDS1 lorsque $|Pe_m| > 2$.

Après un réarrangement on aura :

$$a_p \cdot \phi_p^{t+\Delta t} = a_w \cdot \phi_w^{t+\Delta t} + a_e \cdot \phi_e^{t+\Delta t} + a_s \cdot \phi_s^{t+\Delta t} + a_n \cdot \phi_n^{t+\Delta t} + S_u \cdot \Delta x \cdot \Delta y. \tag{C.20}$$

Les coefficients a_m ($m = w, e, s, n$) sont donnés par:

$$a_w = \max \left(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0 \right) \tag{C.21}$$

$$a_e = \max \left(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0 \right) \tag{C.22}$$

$$a_s = \max \left(F_s, D_s + \frac{F_s}{2}, 0 \right) \tag{C.23}$$

$$a_n = \max \left(-F_n, D_n - \frac{F_n}{2}, 0 \right) \tag{C.24}$$

$$a_p = a_p^0 + a_w + a_e + a_s + a_n - S_p \Delta x \cdot \Delta y \tag{C.25}$$

Il est à noter que cette formulation est valable pour n'importe quelle localisation des interfaces entre les mailles. Elle permet de fournir des solutions physiquement acceptables aux problèmes sans toutefois garantir la précision de la solution obtenue.

3- Schémas Implicite ADI

La méthode implicite est une méthode qui n'est pas restreinte au critère de stabilité, c'est-à-dire qu'elle est stable pour tout Δt : autrement dit elle est inconditionnellement stable: L'une de ces méthodes implicite est la méthode (ADI): elle est très efficace pour la résolution des problèmes des phénomènes de transport, tridimensionnels. Cette méthode consiste à diviser le pas de temps Δt en deux pas :

Le premier pas $t \rightarrow t + \Delta t / 2$ en prenant l'implicite suivant x au temps $(t + \Delta t / 2)$ et l'explicite suivant y et au temps (t)

$$-a_w \cdot \phi_{l-1,J}^{1/2} + a_p \cdot \phi_{l,J}^{1/2} - a_e \cdot \phi_{l+1,J}^{1/2} = a_s \cdot \phi_{l,J-1}^0 + a_n \cdot \phi_{l,J+1}^0 + a_p^0 \cdot \phi_{l,J}^0 + S_u \Delta V \quad (\text{C.26})$$

Le deuxième pas $t + \Delta t / 2 \rightarrow t + \Delta t$ en prenant l'implicite suivant y au temps $(t + \Delta t)$ et l'explicite suivant x au temps $(t + \Delta t / 2)$

$$-a_s \cdot \phi_{l,J-1}^1 + a_p \cdot \phi_{l,J}^1 - a_n \cdot \phi_{l,J+1}^1 = a_w \cdot \phi_{l-1,J}^{1/2} + a_e \cdot \phi_{l+1,J}^{1/2} + a_p^0 \cdot \phi_{l,J}^{1/2} + S_u \Delta V \quad (\text{C.27})$$

Remarque

$0 \rightarrow t$

$1/2 \rightarrow t + \Delta t / 2$

$1 \rightarrow t + \Delta t$

On peut généraliser la discrétisation l'équation de transport unidimensionnelle, bidimensionnel et tri dimensionnel par la méthode volume finit. Les coefficients couplage convection-diffusion sont :

$$a_p = a_p^0 + a_w + a_e + a_s + a_n + a_b + a_t - S_p \Delta x \Delta y \Delta z$$

-	Une dimension	deux dimensions	trois dimensions
a_w	$\max\left(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0\right)$	$\max\left(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0\right)$	$\max\left(F_w, D_w + \frac{F_w}{2}, 0\right)$
a_e	$\max\left(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0\right)$	$\max\left(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0\right)$	$\max\left(-F_e, D_e - \frac{F_e}{2}, 0\right)$
a_s	-	$\max\left(F_s, D_s + \frac{F_s}{2}, 0\right)$	$\max\left(F_s, D_s + \frac{F_s}{2}, 0\right)$

a_n	-	$\max\left(-F_n, D_n - \frac{F_n}{2}, 0\right)$	$\max\left(-F_n, D_n - \frac{F_n}{2}, 0\right)$
a_b	-	-	$\max\left(F_b, D_b + \frac{F_b}{2}, 0\right)$
a_t	-	-	$\max\left(-F_t, D_t - \frac{F_t}{2}, 0\right)$

<i>Face</i>	<i>w</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>n</i>	<i>b</i>	<i>t</i>
<i>F</i>	$(\rho u)_w A_w$	$(\rho u)_e A_e$	$(\rho v)_s A_s$	$(\rho v)_n A_n$	$(\rho w)_b A_b$	$(\rho w)_t A_t$
<i>D</i>	$\frac{\Gamma_w}{\delta x_{WP}} A_w$	$\frac{\Gamma_e}{\delta x_{PE}} A_e$	$\frac{\Gamma_s}{\delta x_{SP}} A_s$	$\frac{\Gamma_n}{\delta x_{PN}} A_n$	$\frac{\Gamma_b}{\delta x_{BP}} A_b$	$\frac{\Gamma_t}{\delta x_{PT}} A_t$

A_w, A_e, A_s, A_n, A_b et A_t sont les surface des côtes de volume de contrôle

Résumé

Pour déterminer les hautes performances des capteurs nanoplasmoniques, l'optimisation du capteur de résonance plasmonique de surface (RPS) basé sur un substrat graphène-argent a été étudiée. Cette étude se poursuit par la modélisation de l'effet de chacun des facteurs importants: la température et la cinétique de liaison et de dissociation entre un analyte soluble et un ligand immobilisé sur ou à proximité d'une surface de capteur-RPS.

D'autre part, nous avons effectué une étude sur les biocapteurs RPS basés sur des nanoparticules d'argent pour caractériser les couches biomoléculaires.

Enfin, les algorithmes génétiques ont été utilisés pour optimiser la performance de biocapteurs RPS en ajustant les coefficients de système. Il apparaît maintenant que les promesses des capteurs nanoplasmoniques peuvent être mises en œuvre dans un grand nombre de domaines.

Mots clés: RPS, capteur, graphène, température, microfluidique, nanoparticule

Abstract

For determine high performance in Nanoplasmonic sensors the optimization of the surface plasmon resonance (SPR) sensor based on graphene–silver substrate was investigated. This study continues by modeling the effect of each of the important factors: temperature and the kinetics of binding and dissociation between a soluble analyte and an immobilized ligand on or near a surface of SPR-sensor.

On the other hand, we conducted a study on surface plasmon resonance (SPR) biosensors based on silver nanoparticles to characterize biomolecular layers.

Finally, the genetic algorithms were used to optimize the SPR biosensor reflection and extinction cross section of LSPR sensor based Ag nanoparticles by adjusting the coefficients of both systems. It is apparent now that the promises of Nanoplasmonic sensors can be implemented in a large number of areas.

Key words: SPR, sensor, graphene, temperature, microfluidics, nanoparticle

ملخص:

لإيجاد أكبر فاعلية لأجهزة الاستشعار النانوية ، تمت دراسة تحسين المستشعر (RPS) المعتمد على رنين بلازمونات السطح و كذا على ركيزة من الجرافين والفضة. تتضمن هذه الدراسة بالضرورة نمذجة تأثير عاملين مهمين: درجة الحرارة و حركية الارتباط والتفكك بين كل من الجزيئات الهدف والمستقبلات المثبتة على أو بالقرب من سطح مستشعر.

من ناحية أخرى، أجرينا دراسة على المستشعرات الحيوية RPS المعتمدة على جسيمات الفضة النانوية للكشف عن الطبقات الجزيئية الحيوية.

وأخيراً، تم استخدام الخوارزميات الجينية لتحسين أداء أجهزة الاستشعار الحيوية RPS عن طريق ضبط معاملات النظام.

يبدو الآن أن نجاح أجهزة استشعار النانو بلازما يسهل إمكانية تنفيذها في عدد كبير من المجالات.

الكلمات المفتاحية: رنين بلازمونات السطح RPS، أجهزة الاستشعار، درجة الحرارة، الجرافين، الموائع الدقيقة،

جسيمات متناهية الصغر