

Livret d'Abstracts

Ecole Thématique "Plasmonique Moléculaire et Spectroscopies Exaltées"



20-24 Juin 2016
Toulouse



Ecole Thématique "Plasmonique Moléculaire et Spectroscopies Exaltées"

Cours, ateliers pratiques, visites, posters, table ronde

20-24 juin 2016 Toulouse (France)

PRESENTATION

PMSE est une école thématique (ET) adossée au GdR 3430 PMSE dont l'objectif est de renforcer et d'organiser l'activité française dans le domaine de la plasmonique moléculaire et des spectroscopies exaltées. L'ET est organisée au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) en partenariat avec le Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (LPCNO)

La plasmonique est un domaine de recherche et de développement en continuelle expansion depuis une quinzaine d'années. Il est à la croisée des chemins des physiciens, des chimistes et des biologistes. Cet engouement est suscité par le développement des techniques de nanostructuration de la matière par les voies de la physique (lithographies optique et électronique, nano-impression, ...) et par les voies de la chimie (synthèse de nano-objets par réduction de sels métalliques ou de précurseurs organo-métalliques,...) et par les applications, en particulier dans les domaines de la santé et de l'énergie (imagerie et traitement en oncologie, photo-voltaïque, production d'hydrogène par photocatalyse...). La plasmonique évolue rapidement vers la plasmonique fonctionnelle, hybride et adaptative. L'objectif de l'ET est de permettre à nos chercheurs et doctorants d'appréhender ces évolutions aussi bien du point de vue des nouveaux concepts que de celui de l'expérimentation et de la théorie.

Le programme de l'ETPMSE s'articule autour de :

cours (20h)

- Plasmonique : introduction, aspects fondamentaux
- Spectroscopies Vibrationnelles Exaltées et Applications (SERS, SEIRA)
- Autres Spectroscopies exaltées (TPL, SHG, Cathodoluminescence, EELS)
- Plasmonique appliquée aux bio-capteurs
- Plasmonique : nouveaux concepts, synthèses et théories
-

3 Ateliers pratiques

1. spectroscopies optiques de nano-objets
2. Simulations numériques des propriétés optiques
3. Synthèse chimique

Visites de laboratoires

- CEMES
- LPCNO
-

Discussions autour des posters et table ronde

Comité Scientifique

Dominique Barchiesi, Univ. Technologique Troyes
Michael Canva, Institut d'optique Univ. Sherbrooke
Robert Carles, Univ. Toulouse
Nordin Felidj, Univ. Paris Diderot
Bernard Humbert, Univ. Nantes
Marc Lamy de la Chapelle, Univ. Paris 13
Razvigor Ossikovski, Ecole Polytechnique, Palaiseau
Emmanuel Rinnert, IFREMER, Plouzané
Jean Christophe Valmalette, Univ. du sud Toulon-Var

Comité d'organisation

CEMES/LPCNO/CSPBAT, UPS/INSA/Paris 13

Gonzague Agez
Arnaud Arbouet
Caroline Bonafos
Aurélien Cuche
Erik Dujardin
Christian Girard
Marc Lamy de Lachapelle
Lise Marie Lacroix
Adnen Mlayah

	lundi 20 juin	mardi 21 juin	mercredi 22 juin	jeudi 23 juin	vendredi 24 juin
08:00					
09:00	Accueil	Marc Lamy De Lachapelle, Surface Enhanced Raman Scattering et Surface Enhanced IR Absorption : optimisation du signal et applications	Arnaud Arbouet, Dynamique électronique et vibrationnelle ultrarapide et Emission de lumière non-linéaire de nanoparticules métalliques	Julien Koresu, Plasmonique appliqué aux biocapteurs	Michel Orrit, Excitation de la fluorescence avec des nano-bâtonnets d'or uniques
10:00	Ouverture de l'école	Pause Café	Pause Café	Pause Café	Pause Café
11:00	Rémi Carminetti, Plasmons de surface : structurer la densité d'états en nanophotonique	Nordin Felidi, Diffusion Raman exaltée de surface : principe et applications	Mathieu Kociak, Nanoptique avec des électrons rapides pour la plasmonique	Jean-Pierre Clearec / Grégory Barbillon, Nanostructuration de surface pour la bioplasmonique	Jéréme Plain, Aluminium Nanostructures For Plasmonics
12:00	Pause	Pause	Pause	Pause	Pause
13:00	Cyrilique Genêt, Propriétés de polarisation des plasmons de surface : entre optique singulière et forcas optiques	Jean Christophe Veinvallette, Spectroscopie exaltée par effet de pointe (TERS) : principe et instrumentation	Aurélien Cuche, Echange photon-plasmon au voisinage de nanostructures métalliques : vers la plasmonique quantique	Eric Finot, The use of single protein SERS for determining the protein structure and its dynamics	Jéréme Wenger, Excitation de fluorescence sur des nanoantennes plasmoniques: Sélectionner les conditions pour maximiser le facteur d'excitation
14:00	Déjeuner	Déjeuner	Déjeuner	Déjeuner	Déjeuner
15:00	Gérard Colas Des Francs, Plasmonique moléculaire : du facteur de Purcell à la plasmonique quantique	Atelier 1, 2 ou 3	Atelier 1, 2 ou 3	Atelier 1, 2 ou 3	Clôture
16:00	Pause café	Atelier 1, 2 ou 3	Atelier 1, 2 ou 3	Atelier 1, 2 ou 3	Visites du CEMES et du LPCNO
17:00	Erik Dujardin / Lise Marie Lacroix, Synthèse chimique et auto-assemblage de nanoparticules pour la plasmonique	Posters	Posters	Table ronde	
18:00	Christian Girard, Structures Modales et Dépôt de Chaleur dans les Systèmes Plasmoniques				

Cours

Plasmons de surface : structurer la densité d'états en nanophotonique

Rémi Carminati

Institut Langevin, ESPCI Paris, CNRS, 1 rue Jussieu, 75005 Paris

remi.carminati@espci.fr

Un objectif majeur en plasmonique est le couplage de plasmons de surfaces avec des matériaux nanostructurés, afin d'amplifier et de contrôler l'absorption et l'émission de lumière aux courtes échelles d'espace et de temps. Le domaine a atteint un niveau de maturité tel que, d'une part, il est possible de réaliser des études fondamentales qui s'apparentent à des expériences de pensée (comme une molécule unique interagissant avec une nanoparticule métallique), et d'autre part, il est possible de concevoir et développer des systèmes proches de composants réels (par exemple pour des applications en éclairage, photovoltaïque, traitement de l'information, capteurs, imagerie biomédicale et thérapie).

Dans ce cours nous allons passer en revue quelques aspects fondamentaux en plasmonique, avec comme fil conducteur le concept de densité d'états électromagnétique. La densité d'états locale (LDOS) pilote les processus élémentaires d'interaction lumière-matière, et nous montrerons sur des exemples comment elle intervient en plasmonique pour décrire des expériences fondamentales (comme l'interaction d'un émetteur fluorescent et d'une antenne plasmonique) ou l'ingénierie de structures avec des fonctionnalités précises [1]. Nous décrirons des développements récents dans la caractérisation complète de la LDOS, incluant les contributions radiatives et non-radiatives [2], et électriques et magnétiques [3]. Au-delà de la LDOS, nous montrerons qu'il est possible de caractériser la cohérence spatiale induite par les plasmons de surface à l'aide du concept de densité d'état croisées (CDOS) [4], qui mesure l'extension spatiale des modes propres. Finalement, nous introduirons le mécanisme de transfert d'énergie entre émetteurs fluorescents utilisant des plasmons de surface sur la base d'un exemple simple [5].

De nombreux aspects abordés dans ce cours introductif seront développés plus largement tout au long de l'Ecole.

[1] R. Carminati *et al.*, *Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems*, Surf. Sci. Rep. **70**, 1 (2015).

[2] D. Cao *et al.*, *Mapping the radiative and the apparent non-radiative local density of states in the near field of a metallic nanoantenna*, ACS Photonics **2**, 189 (2015).

[3] L. Aigouy, A. Cazé, P. Gredin, M. Mortier and R. Carminati, *Mapping and quantifying electric and magnetic dipole luminescence at the nanoscale*, Phys. Rev. Lett. **113**, 076101 (2014).

[4] A. Cazé, R. Pierrat and R. Carminati, *Spatial coherence in complex photonic and plasmonic systems*, Phys. Rev. Lett. **110**, 063903 (2013).

[5] D. Bouchet, D. Cao, R. Carminati, Y. De Wilde, and V. Krachmalnicoff, *Long-Range Plasmon Assisted Energy Transfer between Fluorescent Emitters*, Phys. Rev. Lett. **116**, 037401 (2016).

Propriétés de polarisation des plasmons de surface : entre optique singulière et forces optiques

Cyriaque Genet

ISIS – Université de Strasbourg et CNRS, 8, allée G. Monge – BP 70028, 7083 Strasbourg Cedex

L'optique singulière constitue un domaine de recherche très actif, nourri d'un grand nombre de travaux développés à la fois dans les régimes classique et quantique et qui ouvre vers de nombreuses applications en optique. Des faisceaux propageant soigneusement préparés donnent accès à toute une gamme de propriétés surprenantes. Depuis peu, c'est dans le domaine du champ proche que l'on s'intéresse à ces effets, avec naturellement l'optique plasmonique comme terrain de jeu sur lequel les concepts de l'optique singulière 'de champ lointain' se traduisent directement. C'est en particulier dans le contexte des forces plasmoniques que se décrivent clairement les effets de la structure de polarisation spécifique aux modes plasmons de surface. Avec des gradients d'amplitude et de phase importants, les plasmons engendrent en effet des échanges d'impulsion très efficaces avec tout objet nanométrique plongé dans leur champ. Ces caractéristiques sont depuis longtemps exploitées dans un grand nombre d'expériences de manipulation par forces plasmoniques qui continuent à l'heure actuelle d'être le sujet d'un certain nombre de discussions de nature fondamentale.

Plasmonique moléculaire : du facteur de Purcell à la plasmonique quantique

G. Colas des Francs

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) UMR CNRS - Université Bourgogne-Franche Comté, Faculté des Sciences Mirande, 9, av. Savary, BP 47 870, 21078 DIJON CEDEX

Le contrôle de l'interaction lumière-matière à l'échelle nano est un prérequis pour des applications telles que la photonique intégrée ou les capteurs hautes sensibilités. Cependant, cette interaction est fortement limitée par la diffraction qui empêche de confiner la lumière sur des dimensions sublongueur d'onde. En s'affranchissant de cette limitation, les plasmons de surface constituent un vecteur prometteur de l'interaction lumière-matière à l'échelle nanométrique, ouvrant la voie à de nombreuses applications pour la photonique intégrée (composants nanophotoniques) ou les capteurs ultrasensibles (spectroscopies exaltées sur surface métalliques). Le facteur de Purcell caractérise simplement le couplage lumière matière en cavité. Sa forme simple $F_p \propto Q/V$ révèle une forte analogie entre l'électrodynamique en cavité (contrôle de l'interaction grâce à un long temps d'interaction) et la plasmonique moléculaire (contrôle grâce au fort confinement modal). Nous discuterons de la transposition des concepts issus de la cQED vers la plasmonique moléculaire et les implications pour la réalisation de dispositifs nanophotoniques originaux (composants nanophotoniques, nanolaser, nanosource optique, nanoantennes, ...)

Proposition de plan (provisoire)

I] Interaction lumière-matière à l'échelle nano : objectifs, limitations, stratégies

1) Motivations (photonique intégrée, capteurs haute sensibilité, nano-optique quantique)

2) Limite de diffraction, section efficace d'absorption, facteur de coopérativité

3) Micro/nanorésonateur optique et facteur de Purcell

a) Facteur de Purcell, facteur de qualité et volume modal

b) Implication : électrodynamique en cavité vs plasmonique

II] Facteur de Purcell plasmonique (approche classique)

1) Modes plasmons propagatifs (SPP)

a) Facteur de Purcell, aire/longueur effective, efficacité de couplage

b) Composants nanophotoniques

c) Transfert d'énergie longue portée

2) Modes plasmons localisés (LSP)

a) Facteur de Purcell, définition du volume modal

b) Implications pour les spectroscopies exaltées

c) Nanosources optiques, source de photons uniques, laser à plasmons

III] Plasmonique quantique

1) Quantification en milieu dispersif et absorbant

2) Couplage fort LSP-émetteur

3) Modes hybrides

Conclusion et perspectives

Synthèse chimique et auto-assemblage de nanoparticules pour la plasmonique

Erik Dujardin¹, Lise-Marie Lacroix²

¹CEMES-CNRS, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse Cedex 05

²Laboratoire de physique et chimie des nano-objets (LPCNO) CNRS : UMR5215, Université Paul Sabatier - Toulouse III, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse 135 rue de Rangueil 31077 TOULOUSE CEDEX 4

L'essor récent de la « nanochimie » provient du fait qu'elle a su montrer une capacité à produire des objets nanométriques présentant des propriétés physiques inédites (magnétisme, luminescence, plasmonique). Contrairement aux méthodes de préparation par voie physique, la chimie permet d'obtenir des structures cristallines présentant peu de défauts de taille, ainsi que des formes et des agencements modulables, ce qui se révèle un atout important pour l'ingénierie des propriétés plasmoniques à l'échelle nanométrique.

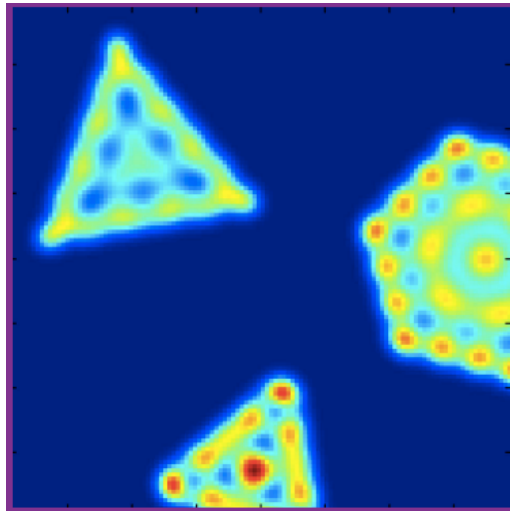
Nous débuterons ce cours par une introduction des principes généraux régissant les synthèses chimiques. Nous présenterons ensuite les paramètres permettant de contrôler finement la taille et la forme des nanoparticules obtenues et l'impact sur leurs propriétés plasmoniques. Nous détaillerons ensuite comment les particules produites peuvent être assemblées par des méthodes génériques, ouvrant ainsi la voie vers une intégration future dans des dispositifs. Enfin les recherches en cours sur la synthèse de particules plasmoniques hybrides, consistant en des particules cœur/coquille ou janus, seront présentées.

Mots-Clés: synthèse chimique, nanoparticules, auto, organisation

Structures Modales et Dépôt de Chaleur dans les Systèmes Plasmoniques

Christian Girard

Groupe NeO, CEMES/CNRS, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 Toulouse, Cedex 4



Ces dernières années, les propriétés optiques remarquables des nanostructures métalliques de métaux nobles ont donné naissance à de nouveaux champs de recherche et d'applications où notamment les résonances plasmon excitées dans des particules colloïdales de métaux nobles engendrent des nano-sources de chaleur contrôlables par le dispositif d'éclairage. Cette propriété d'hyperthermie par résonance plasmon trouve des applications en biophysique, et notamment en oncologie où de telles particules, lorsqu'elles sont fonctionnalisées, peuvent se fixer à l'intérieur des cellules¹. L'objectif de ce cours est de montrer sur des exemples simples (sphères, bâtonnets, plaquettes, métasurfaces, ...) de quelle manière l'énergie dissipée par effet Joule est liée à la structure modale de la particule plasmonique.

¹Generating heat with metal nanoparticles, Nanotoday, 2, page 30 (2007), A. O. Govorov and H.H. Richardson

Surface Enhanced Raman Scattering et Surface Enhanced IR absorption : optimisation du signal et applications

Marc Lamy de la Chapelle

Laboratoire CSPBAT UMR7244, UFR SMBH, Université Paris XIII,
74 rue Marcel Cachin, 93017 Bobigny, France

email: marc.lamydelachapelle@univ-paris13.fr

La diffusion Raman exaltée de surface ou SERS est basée sur l'exploitation des propriétés optiques de nanoparticules métalliques et sur l'exaltation du champ électromagnétique au voisinage des nanostructures créée par l'excitation des plasmons de surface localisés (PSL). L'optimisation du signal SERS peut se faire par le contrôle de la géométrie des nanostructures et par conséquent de la résonance PSL.[1-3] Dans ce cadre, plusieurs paramètres peuvent être considérés comme la taille et la forme des nanostructures, leur couplage champ proche ou bien leur environnement.[4] Il est alors possible de définir des règles d'optimisation afin d'atteindre les exaltations les plus importantes possibles. L'amélioration de la sensibilité d'observation de molécules peut alors être exploitée pour détecter ces molécules en faible concentration et développer des capteurs ultra-sensibles. Quelques exemples seront présentés pour montrer les performances de détection ainsi que les applications potentielles des capteurs SERS.[5]

L'absorption infra-rouge exaltée de surface (Surface Enhanced IR Absorption, SEIRA) est une technique de mesure exploitant les propriétés des nanostructures métalliques dans l'IR [6] et plus particulièrement les plasmons de surface. L'exaltation locale du champ électromagnétique engendrée par l'excitation en résonance des plasmons de surface permet une augmentation de l'absorption infra-rouge des molécules déposées à la surface des nanostructures. L'intensité spectrale mesurée en SEIRA correspond donc à un couplage entre le mode de plasmon de surface et le mode de vibration des molécules.[7] L'exaltation de l'intensité en absorption IR est donc directement liée à la position de la résonance plasmon par rapport à la position du mode de vibration. Plusieurs exemples de détection de molécules seront présentés pour différentes nanostructures.

En utilisant une géométrie spécifique de nanostructure, il est également possible d'exciter une résonance plasmon dans le visible et une résonance plasmon dans l'IR. Dans ce dernier cas, une même nanostructure peut être utilisée pour combiner la détection d'une molécule en SERS et en SEIRA.[8]

[1] J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, A. Vial, and P. Royer, Phys. Rev. B 7, (2005) 033407, 2005.

[2] N. Guillot, H. Shen, B. Fremaux, O. Péron, E. Rinnert, T. Toury, M. Lamy de la Chapelle, Appl. Phys. Lett. 97 (2010) 023113

[3] N. Guillot, M. Lamy de la Chapelle, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 113, 2321, 2012

[4] H. Shen, N. Guillot, J. Rouxel, M. Lamy de la Chapelle, T. Toury, Optics express 20(19) (2012) 21278

[5] M. Cottat, *et al.*, J. Phys. Chem. C 119, 15532, 2015

[6] F. Neubrech, D. Weber, R. Lovrincic, A. Pucci, M. Lopes, T. Toury, and M. Lamy de La Chapelle, Appl. Phys. Lett. 93, 163105, 2008

[7] F. Neubrech, A. Pucci, T. Cornelius, S. Karim, A. Garcia-Etxarri, J. Aizpurua, Phys. Rev. Lett. 101, 157403, 2008

[8] C. D'Andrea, J. Bochterle, A. Toma, C. Huck, F. Neubrech, E. Messina, B. Fazio, OM. Marago, E. Di Fabrizio, M. Lamy de la Chapelle, PG. Gucciardi, A. Pucci, ACS Nano, 7(4), 3522, 2013

Diffusion Raman exaltée de surface : principe et applications

Nordin Félidj

Interfaces, Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, CNRS UMR 7086, 15 rue Jean-Antoine de Baïf, 75205 Paris Cedex 13

Parmi les méthodes analytiques instrumentales, les techniques de spectroscopie vibrationnelle se sont imposées depuis longtemps. Elles permettent d'identifier la composition chimique de substances et de les quantifier. Parmi ces techniques, la spectroscopie Raman exploite un effet qui tient son nom d'un physicien Indien, Sir Raman, qui, le premier en 1928, mit en évidence ce phénomène (il obtint le prix Nobel pour cela en 1930) [1]. Comme la spectroscopie infrarouge (IR), la spectroscopie Raman permet d'accéder aux niveaux vibrationnels et rotationnelles des molécules. Cette technique ouvre ainsi des applications dans le domaine biologique ou médical, car la diffusion Raman de l'eau est très faible, ce qui permet son utilisation comme solvant.

L'inconvénient majeur est que la spectroscopie Raman classique (ou spontanée) est une technique très peu sensible, ce qui limite l'analyse de produits à faible concentration. Cependant, l'adsorption de molécules à la surface de nanostructures métalliques (principalement or et argent), permet d'exalter leur signature Raman, y compris à très faible concentration. On parlera de diffusion Raman exaltée de surface (DRES ou SERS en anglais, pour *Surface Enhanced Raman Scattering*) [2]. Dans la première partie du cours, nous reviendrons sur les mécanismes à l'origine de l'effet DRES. Par ailleurs, les avantages de cette méthode facile à mettre en œuvre ont suscité de nombreuses applications dans des domaines aussi variées que la médecine, la pharmacologie, la défense ou le monde de l'art, comme nous le verrons dans la deuxième partie de ce cours.

[1] C. V. Râman, *The molecular scattering of light*. Nobel Lectures: Physics, 1922-1941, 267-275 (1930).

[2] M. Fleischmann; P.J. Hendra; A.J. McQuillan, *Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode*, *Chemical Physics Letters* **26** (2), 163–166, 1974.

Spectroscopie exaltée par effet de pointe (TERS) : principe et instrumentation

Jean-Christophe Valmalette

Institut des Matériaux, de Microélectronique et des Nanosciences de Provence (IM2NP) Université de Toulon, CNRS : UMR7334 Université de Toulon 83957 La Garde Cedex

Le développement des nanotechnologies repose en grande partie sur la possibilité de caractériser la matière à l'échelle nanoscopique. La vibration des liaisons constitue la signature unique d'une molécule placée dans un environnement donné, permettant ainsi son identification sans le recours à des marqueurs. Seul un nombre limité de techniques permet d'accéder à ces vibrations : la diffusion de neutrons, la spectroscopie infrarouge, la diffusion Raman et la spectroscopie par effet tunnel inélastique. La double exigence d'une *ultra-sensibilité* et d'une *résolution-nm* rend particulièrement difficile la détection d'une information vibrationnelle nanoscopique et localisée. Un grand nombre de stratégies ont été élaborées pour tenter de contourner ces deux difficultés sans parvenir aujourd'hui à une technologie mature, en dépit de quelques résultats remarquables par l'utilisation de la diffusion exaltée par effet de pointe (TERS, Tip Enhanced Raman Scattering). S'il paraît extrêmement prometteur, ce domaine de recherche, visant à l'analyse chimique ultime, se heurte à un grand nombre de difficultés : la combinaison de champs de la physique relevant de communautés distinctes, l'extrême sensibilité des systèmes étudiés, les contraintes technologiques, les outils de modélisation, ... etc. Cependant, les progrès importants réalisés depuis les premières mesures TERS, au début des années 2000, permettent de souligner le potentiel de cette technique et de mieux comprendre où persistent les verrous scientifiques et technologiques. Après une présentation des phénomènes mis en jeu dans le TERS, nous nous attacherons à décrire les différentes pistes explorées en montrant leurs limites, ensuite nous évoquerons quelques applications en science des matériaux, électronique moléculaire, biologie, ... , puis nous verrons l'importance des outils de simulation avant de conclure par la proposition de quelques de voies qui mériteraient d'être explorées à l'avenir.

Mots-Clés: TERS, Tip Enhanced Raman Spectroscopy, Nano, Raman, Label, free detection, Nano, analysis, Scanning Probe Microscopy

Dynamique ultrarapide et Emission de lumière non-linéaire de nanoparticules métalliques

Arnaud Arbouet

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales CNRS-Université de Toulouse,
29 Rue Jeanne Marvig, Toulouse France

arbouet@cemes.fr

Les résonances plasmon de surface de nanoparticules métalliques exaltent de façon importante la façon dont ces nano-objets interagissent avec la lumière. Le retour à l'équilibre d'un nano-objet excité optiquement implique une séquence complexe de mécanismes dont les durées caractéristiques sont comprises entre quelques femtosecondes et plusieurs nanosecondes.

Dans la première partie de ce cours, nous aborderons les différents mécanismes impliqués dans la dynamique électronique et vibrationnelle ultrarapide de nano-objets métalliques et préciserons leur échelle de temps caractéristique. Nous décrirons ensuite les techniques expérimentales utilisées pour les étudier.

Dans une seconde partie, nous évoquerons les mécanismes non-linéaires d'émission de lumière. Nous illustrerons les informations qu'il est possible d'obtenir sur les résonances plasmon de surface à partir de la photoluminescence à deux photons ou de la génération de seconde harmonique émise par les nano-objets métalliques.

- [1] Tailoring Second Harmonic Generation in Single L-Shaped Plasmonic Nanoantennas from the Capacitive to Conductive Coupling Regime, Leo-Jay Black, Peter R. Wiecha, Yudong Wang, C. H. de Groot, Vincent Paillard, Christian Girard, Otto L. Muskens, and Arnaud Arbouet *ACS Photonics*, 2 (11), pp 1592–1601, **2015**
- [2] Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty, J. Sharma, C. Girard, A. Arbouet and E. Dujardin *Nature Materials*, 12, 426–432, **2013**
- [3] Surface Plasmon Damping Quantified with an Electron Nanoprobe Michel Bosman, Enyi Ye, Shu Fen Tan, Christian A. Nijhuis, Joel K. W. Yang, Renaud Marty, Adnen Mlayah, Arnaud Arbouet, Christian Girard & Ming-Yong Han *Scientific Reports* 3, Article number: 1312, **2013**
- [4] Damping of the Acoustic Vibrations of Individual Gold Nanoparticles R. Marty; A. Arbouet; C. Girard ; A. Mlayah; V. Paillard; V. K. Lin; S. L. Teo; S. Tripathy *Nanoletters*, 11 (8), 3301-3306, **2011**
- [5] Electron-phonon scattering in metal clusters Arbouet, A.; Voisin, C.; Christofilos, D.; Langot, P.; Del Fatti, N.; Vallée, F.; Lerme, J.; Celep, G.; Cottancin, E.; Gaudry, M.; Pellarin, M.; Broyer, M.; Maillard, M.; Pileni, M. P. & Treguer, M. *Physical Review Letters* 90(17), **2003**

Nanooptique avec des électrons rapides pour la plasmonique

M. Kociak

LPS, Université Paris Sud, CNRS, 91405, Orsay

Au cours des quinze dernières années, des expériences menées à l'aide de microscopes électroniques à balayage (SEM) ou à balayage en transmission (STEM) ont démontré la possibilité de cartographier les modes plasmons de nanoobjets avec des résolutions spatiales bien en-deçà des longueurs d'ondes associées à ces modes. Les spectroscopies associées - la spectroscopie de perte d'énergie électronique, EELS, et la cathodoluminescence, CL -, se sont depuis largement répandues, et ont démontré leur complémentarité avec les spectroscopies purement photoniques. En parallèle, des théories permettant de comprendre les signaux mesurés en utilisant de concepts hérités de l'optique macroscopique (absorption, diffusion, extinction) ou nanoscopique (densité d'états électromagnétiques locale) ont été construites. Le but de ce cours est de familiariser l'auditoire aux aspects techniques et conceptuels des spectromicroscopies EELS et CL appliquées à l'étude des plasmons de surface. Le cours sera conduit de la façon suivante:

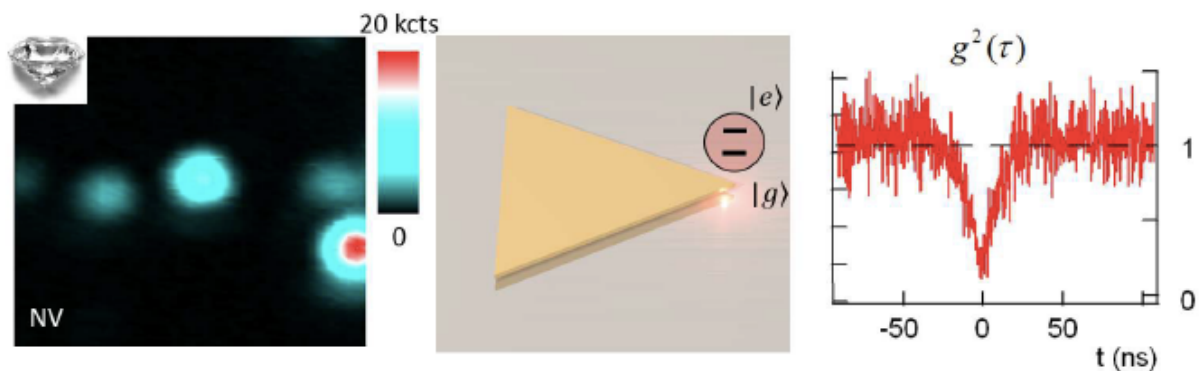
- Position du problème: nécessité d'une caractérisation spatio-spectrale à des échelles très petites devant la longueur d'onde des plasmons
- Introduction heuristique du couplage électron/matière/plasmon/photon
- Comparaison entre spectroscopies optique/electronique dans le cas simple d'une sphère
- Description d'un montage expérimental typique
- Introduction des expériences pionnières
- Que mesure-t-on dans le cas général? Comparaison entre spectroscopies optique/electronique et lien avec la densité d'états électromagnétiques locale
- Exemples d'applications

Echange photon–plasmon au voisinage de nanostructures métalliques : vers la plasmonique quantique

A.Cuche

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales CNRS-Université de Toulouse,
29 Rue Jeanne Marvig, Toulouse France

La plasmonique a connu un essor particulièrement rapide ces dernières années grâce aux propriétés de guidage, de confinement et d'exaltation du champ associées aux résonances plasmons. La capacité de façonner et de contrôler le champ électromagnétique dans des volumes sub-longueur d'onde par l'intermédiaire de nanostructures métalliques a mené à des avancées spectaculaires notamment dans le transfert de l'information optique à 2D, la génération contrôlée de chaleur ou encore la manipulation de nanoobjets par l'intermédiaire de forces optiques. Une autre voie particulièrement explorée concerne le contrôle de l'émission de lumière de fluorophores couplés à des résonateurs métalliques, et ce, jusqu'au régime « quantique » des sources de photons uniques. Nous présentons ici les différentes configurations possibles pour la réalisation de telles architectures hybrides (émetteur-métal) ainsi que les techniques expérimentales permettant de sonder les propriétés optiques de ces systèmes. La dynamique d'émission de sources de photons uniques plongées dans le champ proche de structures plasmonique et les méthodes expérimentales permettant leur acquisition seront abordées. Enfin, les perspectives ouvertes par ces systèmes hybrides seront discutées et notamment les possibilités qu'ils offrent de transposer à deux dimensions certains concepts d'optique quantique.

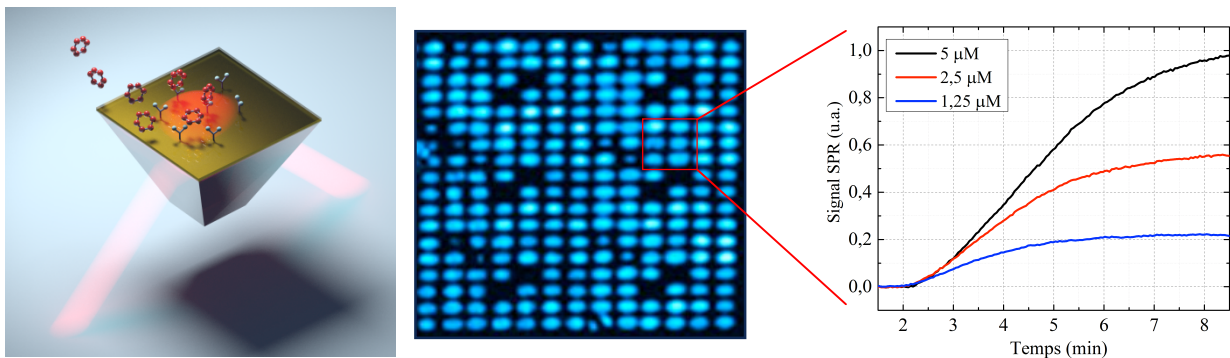


Plasmonique appliquée aux biocapteurs

Julien Moreau

Laboratoire Charles Fabry, Institut d'Optique Graduate School, Université Paris Sud, CNRS,
2 Avenue Augustin Fresnel, 91127 Palaiseau, France

Depuis la toute première observation au tout début du 20^e siècle par le physicien et inventeur américain R.W. Wood, alors qu'il étudiait la lumière diffractée par un réseau métallique, les plasmons de surface (SPR) sont maintenant largement utilisés dans une large gamme de capteurs biochimiques. L'idée centrale est de fortement confiner l'énergie lumineuse incidente sous forme d'une onde évanescente sur une surface métallique. Cette onde évanescente va servir de sonde nanométrique, sensible à l'épaisseur optique à la surface du capteur. Les capteurs SPR pouvant ainsi être vus comme des microbalances optiques [1,2]. Les avantages apportés par cette technique sont bien connus : mesure sans marqueur, en temps réel, insensibilité du système aux perturbations loin de la surface et faible complexité technique. Depuis la mise sur le marché des premiers appareils commerciaux au début des années 80, les capteurs SPR sont devenus un standard dans l'étude des interactions biochimiques [3,4]. Dans cette présentation, nous reviendrons rapidement sur le principe de mise en œuvre de ces systèmes et les différentes modalités optique d'interrogation. L'état de l'art des performances de ces systèmes et leurs limites fondamentales [5] seront aussi discutées.



[1] J. Moreau, J-P Cloarec, P. Charette, M. Goosens, M. Canva and T. Vo-Dinh *Surface plasmon resonance imaging sensors: principle, development, and biomedical applications – example of Genotyping*, volume 2 of Biomedical Photonics handbook, second edition, CRC Press

[2] J. Homola. *Surface plasmon resonance based sensors*, volume 4 of Springer Series in Chemical sensors and biosensors

[3] S. Scarano, M. Mascini, A. Turner and M. Minunni, *Surface plasmon resonance imaging for affinity-based biosensors*, *Biosensors&Bioelectronics*, 25(5), 957-966, 2010

[4] A. Abbas, M. J. Linman and Q. Cheng, *New trends in instrumental design for surface plasmon resonance-based biosensors*, 26(5), 1815-1824, 2011

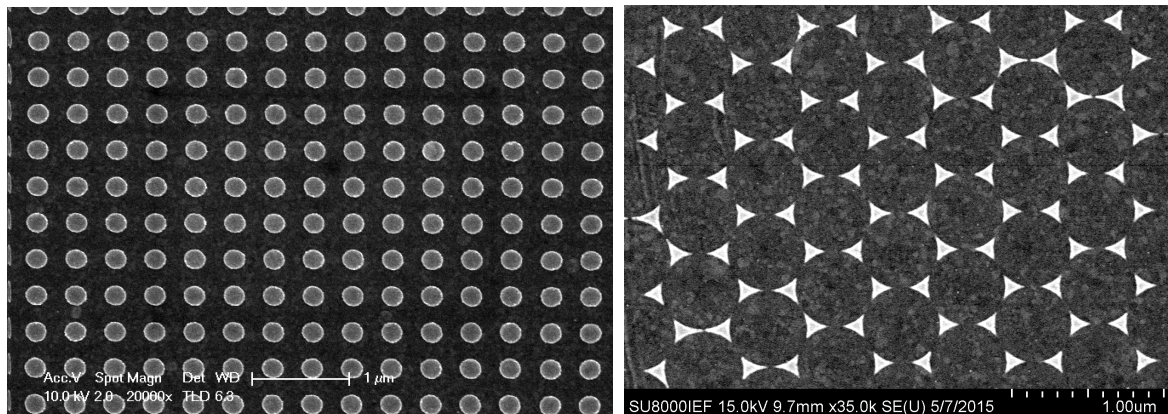
[5] M. Piliarik and J. Homola *Surface plasmon resonance sensors: approaching their limits?* *Optics Express*, 17(19), 16505-16517, 2009

Nanostructuration de surface pour la bioplasmonique

Jean-Pierre Cloarec et Grégory Barbillon

Institut d'Electronique Fondamentale CNRS UMR 8622, Université Paris Sud, Bâtiment 220, Rue André Ampère, 91405 Orsay Cedex

Dans cette présentation, nous aborderons les techniques de nanostructuration de surface appliquées à la bioplasmonique. Effectivement, de nombreuses techniques existent pour réaliser des nanostructures plasmoniques. Elles se divisent en 2 majeures parties qui sont les voies « chimique » (synthèses) et « physique » (Lithographies). Cette présentation se concentrera seulement sur la seconde voie : la voie physique. Je présenterai les principales techniques de lithographie comme la lithographie électronique [1-3], la lithographie par nanoimpression [1,4] et la lithographie par nanosphères [1,5]. Le principe de chaque technique sera évoqué ainsi que les appareils existants, les avantages et les inconvénients des différentes lithographies pour la réalisation de nanostructures plasmoniques (Exemples : figure 1).



(a)

(b)

Figure 1 : (a) Nanodisques d'or sur verre obtenus avec la lithographie par nanoimpression [4] et (b) Nanotriangles d'or sur film d'or obtenus avec la lithographie par nanosphères [5].

- [1] G.Barbillon, F.Hamouda, B.Bartenlian, Book Chapter : Large Surface Nanostructuring by Lithographic Techniques for Bioplasmonic Applications in Manufacturing Nanostructures, 244-262, (2014).
- [2] J.F.Bryche, R.Gillibert, G.Barbillon, et al., Plasmonics, 11(2), 601-608, (2016).
- [3] J.F.Bryche, R.Gillibert, G.Barbillon, et al., Journal of Materials Science, 50(20), 6601-6607, (2016).
- [4] M.Cottat, N.Lidgi-Guigui, I.Tijunelyte, G. Barbillon, et al., Nanoscale Research Letters, 9, 623, (2014).
- [5] J.F. Bryche, A. Tsigara, B. Bélier, M. Lamy de la Chapelle, M. Canva, B. Bartenlian, G. Barbillon, Sensors & Actuators B : Chemical, 228, 31-35, (2016).

The use of single protein SERS for determining the protein structure and its dynamics

Eric Finot

¹LNIO/ICD, Université de technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, Troyes, France

Considering that you master the basics of Raman spectroscopy and plasmonics, we are going to see the applications in proteomics. There is a clear call for developing new physical tools to determine the protein structure and its dynamics with the final goal of our better understanding of the function of biomolecule or the design of new protein. First question what is the added value of the Raman scattering compared with other current tools in biochemistry (mass spec, NMR, X-ray, FRET, AFM)? and why going at the nanometer scale in biology ? And what are we getting from the spectroscopy of individual proteins

The sub molecular resolution of SERS is used to provide brief snapshot of proteins in pointillism. We still fail to model the local molecular fluctuating environment of a protein, and hence the potential significant effects upon motions relevant to its function. We are then going to deal here with the complexity: how to extract, from a vast pool of fluctuating microscopic signals, the valuable information relevant to a macroscopic biological function. We believe that the answer is on the understanding the dynamics of spectra: on how the motions of proteins are coupled among each other and which of them are important for biological function.

Fluorescence Enhancement with Single Gold Nanorods

Biswajit Pradhan, Weichun Zhang, Martín Caldarola, Michel Orrit

MoNOS, Leiden Institute of Physics, 2300RA Leiden (Netherlands)

Isolated gold nanorods can enhance optical field intensities by factors as large as some thousands at the longitudinal plasmon resonance, thanks in part to the sharpness of their tips, but more importantly to the sharpness of their longitudinal plasmon resonance. The plasmonic spectral dependence is convenient to selectively enhance the fluorescence of single molecules diffusing in the vicinity of the rod's tips. Fluorescence bursts are thus amplified above background from unenhanced molecules and other impurities, opening many applications of single-molecule microscopy to weakly emitting dyes, high concentrations around micromolar, and environments with large fluorescence background such as biological cells and media.

We first discuss experiments with crystal violet (CV), a dye with a low fluorescence quantum yield. Using immobilized gold nanorods with a longitudinal plasmon at about 650 nm, we have shown that single CV molecules give rise to strong bursts (see Fig.1) with more than thousand-fold enhancement [1]. The spectral dependence of the enhancement shows the important part played by the plasmon resonance in this process [2]. In this manner, enhanced-fluorescence correlation spectroscopy (E-FCS) can be generalized to concentrations higher than micromolar, whereas standard FCS is limited to sub-nanomolar concentrations. E-FCS gives access to translational diffusion in the near-field area, to sticking to the substrate, and to triplet blinking [3].

We also applied E-FCS to the diffusion of a "good" dye, Alexa 647, diffusing in a lipid bilayer. Although the enhancement is much weaker in that case (3-5 times), the correlation distinctly shows components related to near-field and far-field components of the intensity distribution. Other statistical characterizations yield further information about the size and shape of the near-field area.

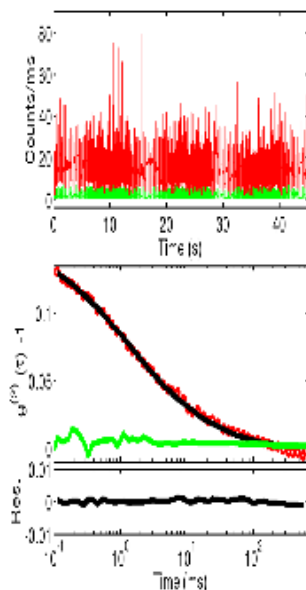


Fig. 1. (a) Typical fluorescence time trace of a gold nanorod (red) immersed in a CV solution in glycerol and background without nanorod (green). (b) Autocorrelation of the traces with double exponential fit (black) to the red curve. Correlation times 1.1 ms and 105 ms. No clear correlation is found for the background (green).

- [1] H. Yuan et al., Thousand-fold enhancement of single-molecule fluorescence near a single gold nanorod, *Angew. Chem.* **52** (2013) 1217.
- [2] S. Khatua et al., Resonant plasmonic enhancement of single-molecule fluorescence by individual gold nanorods, *ACS Nano* **8** (2014) 4440.
- [3] S. Khatua et al., Enhanced-fluorescence correlation spectroscopy at micro-molar concentrations around a single gold nanorod, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** (2015) 21127.

Aluminum nanostructures for plasmonics

Jérôme Plain

LNIO/ICD, Université de technologie de Troyes, 12 rue Marie Curie, Troyes, France

Email: jerome.plain@utt.fr, web site: www.utt.fr

Progress in nanomedicine will be driven by the ability to detect and manipulate the living matter at the molecular scale in order to cure cancers or fix genetic anomalies. One of the most promising way is the use of confined optical source in the ultra-violet wavelengths to image by self fluorescence, to analyse by enhanced Raman spectroscopy and to repair the wrong molecular sequences by inducing local chemical reaction. Metallic nanoparticles are widely recognized as local sources of energy that resolve the above issues thanks to their optical properties based to the plasmon resonance. To achieve UV plasmonics, aluminum appears as the best candidate [1]. This metal has a negative dielectric constant combined with a low loss coefficient at UV wavelengths down to 100 nm, matching all the criteria to obtain high energy Localized Surface Plasmon Resonances (LSPR) [2].

UV Localized Surface Plasmon Resonances (LSPRs) are very attracting because their energy matches with most of the electronic transition energies of molecules or solids. In this scope, the development of efficient and low-cost techniques for the synthesis of reproducible Al nanostructures with very good crystalline quality and optical properties has to be investigated [3,4].

In this presentation, we describe various methods for the growth of crystalline Al-NPs. The nanoparticles are made using very reproducible synthesis routes. The first approach is based on the reduction of aluminum ions. The second approach relies on the use of sono-chemistry of aluminum foils. Particles as small as 2nm have been synthesized and characterized with a transmission electron microscope, extinction spectroscopy and other methods. By playing on various the medium of synthesis and the temperature of reaction, it appears to be possible to tune under control the size of the nanoparticles. We completed the characterizations by investigating the optical properties of the synthesized Al NPs.

To summarize, we described in this presentation various chemical method for the growth of aluminum nanoparticle. AL-NPs present a very good homogeneity and reproducibility. They exhibit sharp localized surface plasmon resonances (LSPRs) in the UV region as it has been showed by extinction spectroscopy characterization.

The authors acknowledge the Région Champagne-Ardennes, the Conseil général de l'Aube, and the FEDER funds through their support of the regional platform Nanomat and the LABEX Action. JP thanks the ANR projects NATO for the financial support.

1. D. Gerard and S.K. Gray, *Journal of Physics D: Applied Physics* **48**, 184001 (2015).
2. J. Martin, M. Kociak, Z. Mahfoud, J. Proust, D. Gerard, and J. Plain, *Nano Letters* **14**, 5517-5523 (2014).
3. J. Martin, J. Proust, D. Gerard, and J. Plain, *Optical Materials Express* **3**, 954 (2013).
4. J. Martin and J. Plain, *Journal of Physics D: Applied Physics* **48**, 184002 (2015).

Exaltation de fluorescence sur des nanoantennes plasmoniques: Sélectionner les conditions pour maximiser le facteur d'exaltation

Jérôme Wenger

CNRS, Aix-Marseille Université, Institut Fresnel, Campus St Jérôme, Marseille 13013

jerome.wenger@fresnel.fr

Les nanoantennes plasmoniques reçoivent un intérêt considérable pour manipuler les interactions lumière-matière à l'échelle nanométrique, et améliorer la détection des émetteurs quantiques uniques. Le facteur d'exaltation de luminescence est couramment utilisé comme une figure de mérite permettant de quantifier l'influence de l'antenne plasmonique.

Cette contribution vise à discuter plus en détails le phénomène d'exaltation de fluorescence au voisinage de nanostructures plasmoniques afin d'éviter des erreurs fréquentes. Nous allons examiner les définitions formelles et ensuite nous concentrer sur les paramètres communs qui influent sur les valeurs mesurées. Une attention particulière sera consacrée aux aspects expérimentaux.

Les nanoouvertures simples entourées par des corrugations peu profondes serviront d'illustration pratique d'une antenne plasmonique pour améliorer la fluorescence des molécules [1-3]. La présentation détaillera également des travaux récents sur des antennes planaires [4,5] et auto-assemblées [6-8] pour renforcer la fluorescence et son transfert d'énergie entre molécules.

1. H. Aouani, O. Mahboub, N. Bonod, E. Devaux, E. Popov, H. Rigneault, T.W. Ebbesen, J. Wenger, *Bright unidirectional fluorescence emission of molecules in a nanoaperture with plasmonic corrugations*, Nano Lett. **11**, 637-644 (2011).
2. H. Aouani, O. Mahboub, E. Devaux, H. Rigneault, T.W. Ebbesen, J. Wenger, *Plasmonic antennas for directional sorting of fluorescence emission*, Nano Lett. **11**, 2400-2406 (2011).
3. J. Wenger, *Fluorescence Enhancement Factors on Optical Antennas: Enlarging the Experimental Values without Changing the Antenna Design*, Int. J. Optics **2012**, 828121 (2012).
4. D. Punj, M. Mivelle, S. B. Moparthi, T. van Zanten, H. Rigneault, N. F. van Hulst, M. F. Garcia-Parajo, J. Wenger, *A plasmonic 'antenna-in-box' platform for enhanced single-molecule analysis at micromolar concentrations*, Nature Nanotech. **8**, 512-516 (2013).
5. P. Ghenuche, M. Mivelle, J. de Torres, S. B. Moparthi, H. Rigneault, N. F. Van Hulst, M. F. García-Parajó, J. Wenger, *Matching Nanoantenna Field Confinement to FRET Distances Enhances Förster Energy Transfer Rates*, Nano Lett **15**, 6193-6201 (2015).
6. D. Punj, R. Regmi, A. Devilez, R. Plauchu, S. B. Moparthi, B. Stout, N. Bonod, H. Rigneault, J. Wenger, *Self-Assembled Nanoparticle Dimer Antennas for Plasmonic-Enhanced Single-Molecule Fluorescence Detection at Micromolar Concentrations*, ACS Photonics **2**, 1099-1107 (2015).
7. S. Bidault, A. Devilez, V. Maillard, L. Lermusiaux, J.M. Guigner, N. Bonod, J. Wenger, *Picosecond lifetimes with high quantum yields from single-photon emitting colloidal nanostructures at room temperature*, ACS Nano **10**, 4806-4815 (2016).
8. S Bidault, A Devilez, P Ghenuche, B Stout, N Bonod, J Wenger, *Competition between Förster resonance energy transfer and donor photodynamics in plasmonic dimer nanoantennas*, ACS Photonics (2016) DOI: 10.1021/acsphotonics.6b00148

Ateliers

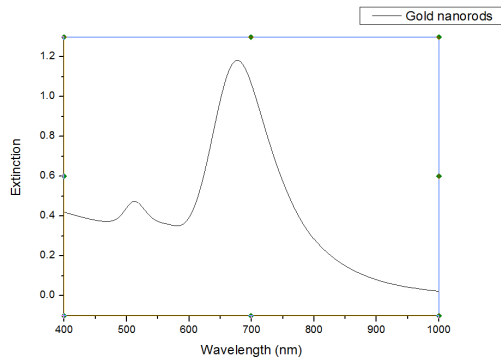
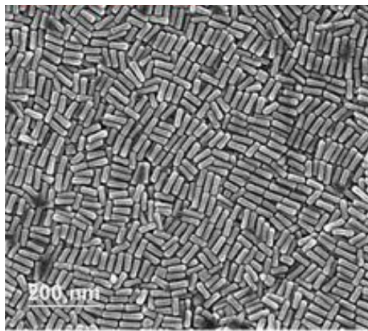
ATELIER 1 : Spectroscopies Optiques

Objectif :

Cet atelier dure 2h45. Nous travaillerons sur un dispositif multifonctions XPlora de Jobin-Yvon permettant d'observer (en champs clair et sombre) un nano-objet à la limite de la diffraction optique et de sonder ses propriétés optiques. Les nano-objets d'études seront ceux qui auront été élaborés à l'atelier 3 (nanoparticules sphériques et nanobâtonnets d'or) et modélisés à l'atelier 2 (DDA, MEEP). Le nombre important de participants à cet atelier ne permet pas à chacun de mettre "la main à la pâte". Egalement, la manipulation du dispositif nécessite une formation préalable. Pour ces raisons l'atelier sera mené avec l'encadrement d'un personnel formé.

Il s'agit de mettre en œuvre les techniques de spectroscopies de diffusion élastique et inélastique (Raman exaltée de surface SERS) de la lumière pour l'étude de la réponse plasmonique d'un nano-objet. Nous pourrons observer la réponse plasmonique en réalisant la spectroscopie d'une source de lumière blanche diffusée par le nano-objet. Cette première étape nous permettra de choisir judicieusement la longueur d'onde d'excitation laser afin de réaliser la condition de résonance avec les plasmons de surface du nano-objet.

Nous pourrons ainsi exciter la diffusion Raman SERS et observer sa dépendance en fonction de temps (SERS blinking) et de la longueur d'onde d'excitation (en résonance/ hors résonance).



ATELIER 2 : Simulations numériques des propriétés optiques

Objectif :

Cet atelier d'une durée de 2h45 vise à présenter de façon pratique deux techniques permettant de simuler les propriétés optiques de nanostructures plasmoniques couramment utilisées aujourd'hui: l'approximation des dipôles discrets (DDA, Discrete Dipole Approximation) et la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD, Finite Difference Time Domain).

L'objectif de cet atelier n'est pas une présentation détaillée du cadre théorique de ces méthodes mais une introduction pratique à leur fonctionnement et leur utilisation sur quelques exemples simples. Le code DDSCAT développé par Bruce T. Draine et Piotr J. Flatau sera utilisé pour introduire la méthode DDA (DDSCAT 7.3). La méthode des différences finies sera elle illustrée grâce au logiciel MEEP développé au MIT.

Les principes généraux de fonctionnement de ces outils, et en particulier

- la définition de la géométrie étudiée
- la définition des paramètres d'illumination
- les observables accessibles

seront présentés sur quelques exemples simples.

Références:

DDSCAT: <http://ddscat.wikidot.com/>

MEEP: <http://ab-initio.mit.edu/wiki/index.php/Meep>

ATELIER 3 : Synthèse chimique de nanoparticules pour la plasmonique

Objectif:

Cet atelier d'une durée de 2h45 vise à présenter de façon pratique deux synthèses de nanoparticules d'or couramment utilisées aujourd'hui:

- la synthèse de nanoparticules sphériques de 7 nm par la méthode dite de « Brust » [1] qui consiste en la réduction rapide en milieu aqueux d'un précurseur d'or suivant l'équation:



- la synthèse de nanobâtonnets d'or par une méthode en deux étapes basée sur le protocole de C.M. Murphy revue par M. A. El-Sayed.[2] Des germes d'or sont produits par réduction d'un sel d'or par du borohydrure, comme dans la synthèse de Brust précédente. Ensuite, les germes sont injectés dans un solution aqueuse de croissance comprenant du sel d'or, un réducteur faible (acide ascorbique) et un bloqueur de croissance des faces [111] (bromure de cetyltriméthylammonium, CTAB). Afin de promouvoir la réaction d'autocatalyse de l'or, un sel d'argent est ajouté. Cela favorise la production de nanoparticules anisotropes qui sont obtenues après environ 30 minutes.

Les propriétés plasmoniques des particules obtenues seront caractérisées par spectroscopie UV/visible. L'effet des interactions sur ces propriétés sera mise en lumière en déstabilisant les solutions colloïdales obtenues.

L'objectif de cet atelier est une mise en pratique des techniques simples de synthèse chimique et de caractérisation d'absorption optique UV/Visible

Références:

[1] M. Brust et al., Chem. Commun., 1994, 801

[2] B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, Chem. Mater., 2003, 15, 1957-1962

Planning ateliers

Nom	Prénom	Ateliers vœux	Mardi 21/06	Mercredi 22/06	Jeudi 23/06
Abid	ines	1,2,3	3		2
Alvarez	Laurent	1		1	
Anglaret	Eric	2	2		
Baillieul	Marion	3,1	3		
Boubekeur-Lecaque	Leila	1,2	2	1	
Boulade	Marine	2,1	2		
Cakir	Deniz	1,2	2	1	
Chevillot-Biraud	Alexandre	1,3	3	1	
Clément	Jean-Emmanuel	1,2	2	1	
Cure	Jeremy	1,2	2		
Demirdjian	Benjamin	1,2	2	1	
Fafin	Alexandre	1,2	2	1	
Fau	Pierre	1,2	2		
Felidj	Nordin	2,3	3	2	
Gili	valerio flavio	1,2	1		2
Grisolia	Jérémie	1,2,3	0	3	2
Izard	Nicolas	1,2	1		2
JIANG	Quanbo	1	1		
Lamri	Gwénaëlle	3,1	0	3	
Lemarchand	Cédric	1,2	1		2
Leray	Aymeric	1,2,3	2	3	1
Lidgi-Guigui	Nathalie	2			2
Makasheva	Kremena	1,2			2
MARTY	Jean-Daniel	1,2	2		1
Mauchain	Julien	2,1			2
Moreau	Julien	1	1		
Movsesyan	Artur	1,2		2	1
ORRIT	Michel	1			1
Pham	Aline	2,1		2	
Plissonneau	Marie	3,1		3	
Roux	Clément	1,2,3	2	3	1
Soulantika	Katerina	3,1,2		2	3
Soumbo	Marvine	1,2		2	0
TERVER	Elie	2,1		2	0
Teyssedre	Gilbert	1		2	1
TORRESIN	Olivier	1,2		2	1
Usureau	Elise	1,3,2	1	2	3
Valmalette	Jean-Christophe	1,2		2	
Vassant	Simon	3,2,1		2	3
Wiecha	Peter	1,2,3		2	3
Zamora-Ledezma	Camilo	1,3	1		3

Posters

Interaction exciton/plasmon dans des nanostructures hybrides MoSe₂ @Au : effets de la température

Inès Abid¹, Arash Bohloul², Jiangtan Yuan², Weibing Chen², Renaud Péchou¹, Adnen Mlayah¹, and Jun Lou²

¹Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales CEMES-CNRS, UPR8011, PRES Université de Toulouse, 29 Rue Jeanne Marvig 31055 TOULOUSE CEDEX 4

²Department of Materials Science and NanoEngineering, Rice University { Department of Materials Science and NanoEngineering, Rice University, Houston, Texas 77005, US, Etats-Unis

Les dichalcogénures de métaux de transition (TMDs) ont suscité l'intérêt des chercheurs grâce à leurs propriétés optiques, spintroniques et électroniques exceptionnels [1]. Ces propriétés résultent du confinement électronique ultime en nanofeuillets bidimensionnels et de l'absence d'une symétrie d'inversion dans leur structure cristallographique [2]. Afin de contrôler et d'améliorer la réponse optique de ces matériaux, il s'avère intéressant de les combiner avec des nanorésonateurs plasmoniques, qui ont l'avantage d'exalter fortement l'absorption et l'émission de la lumière des nano-objets situés au voisinage de leur surface [3-4].

Dans ce contexte, nous avons étudié l'interaction exciton-plasmon dans les nanosystèmes hybrides MoSe₂ sur nanodisques d'or. Des couches de MoSe₂ ont été élaborées par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et ensuite transférées sur des nanodisques d'or. Ces derniers ont été réalisées par lithographie (NSL) (nanosphere lithography) et conçus de telle manière que l'absorption de leurs plasmons de surface coïncide avec la transition excitonique de MoSe₂. Les mesures d'absorption optiques révèlent des spectres d'absorption à double résonance, signe d'un couplage plasmon-exciton. En utilisant un modèle analytique de deux oscillateurs couplés [5], nous avons montré que le régime de ce couplage est le régime Fano, caractéristique d'une interférence entre les deux résonances plasmonique et excitonique. Ces analyses ont été appuyées par des simulations des spectres d'absorption et de la distribution spatiale du champ proche optique. Les cartes du champ optique ont montré que l'interaction est essentiellement localisée dans le gap entre les nanodisques [6]. Pour moduler cette interaction, nous avons joué sur l'énergie de l'exciton ainsi que sa largeur, en changeant la température de l'échantillon. Un changement de l'énergie et de la forme de la résonance Fano a été observé. La variation du facteur de couplage en fonction de la température a été extraite moyennant un fit des spectres d'absorption par un modèle analytique.

Ces résultats contribuent à une meilleure compréhension de l'interaction lumière-matière dans les nanosystèmes plasmoniques hybrides et ouvrent la voie à des nouveaux nanomatériaux fonctionnels.

1. Z. Weijie, R. Mendes Ribeiro, G. Eda, *Accounts of Chemical Research* 48, 91 (2015)

2. W. Q. Hua, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M.S. Strano, *Nat. Nanotechnol.* 7, 699 (2012)

3. E. Petryayeva and U. J. Krull, *Anal. Chim. Acta* 706, 8 (2011)

4. S. Najmaei, A. Mlayah, A. Arbouet, C. Girard, J. Léotin, J. Lou, *ACS Nano*, 8, 12, 12682 (2014)

5. X. Wu, S. K. Gray, and M. Pelton, *Opt. Express*, 18, 23, 23633 (2010)

6. I. Abid, A. Bohloul, S. Najmaei, C. Avendano, H.-L. Liu, R. Péchou, A. Mlayah, et J. Lou, *Nanoscale*, 8, 8151-8159 (2016)

Mots-Clés: plasmons, matériaux 2D, couplage Fano

Polarization-dependant strong coupling in silver nanorod arrays using photochromic molécules

Gwénaëlle Lamri

Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique (LNIO) CNRS : FRE2671, Université de Technologie de Troyes 12 rue Marie Curie - BP 2060 10010 TROYES CEDEX

Surface plasmon resonances can couple with molecular resonances (excitons) leading to weak or strong coupling regimes. The latter is always observed when the plasmon or the molecular exciton presents a large oscillator strength (high-Q plasmonic cavities or J-aggregates). We report here the observation of a strong coupling regime between the surface plasmon resonance of a nanoparticle array and the molecular excited state of photochromic molecules, both of them presenting weak oscillator strength. 50-nm high silver nanorods were fabricated in large arrays using standard electron beam lithography on a glass substrate. Spiropyran (Spy) molecules were diluted into a Polymethylmethacrylate (PMMA) solution. This solution was spin-coated onto the nanoparticle arrays in order to get a 60 nm-thick Spy-doped PMMA layer. Under UV irradiation, the photochromic transformation of the uncolored Spy molecule involves the rupture of the C-O bond in the pyran ring, leading to a colored merocyanine like dye (MC isomer) showing a broad absorption band peaking around 570 nm. Surface plasmon resonances of the coated Ag nanorods were characterized by standard extinction spectroscopy for polarisation along the two axes. All spectra obtained were normalized with respect to the transmission of the Spy-doped PMMA film.

This study has been performed for threeby varying independently the rod widths (50 nm, 75 nm and 100 nm) and the rod lengths for nanorod lengths varying (from 50 nm to 200 nm). The array pitch has been varied to reach a common filling factor was common toof 6% for each array. For the polarisation along the long axis of the nanorod, the photochromic transition transformation leads to a shift of the resonance plasmon (about 15 nm). While On the other hand, for the polarisation along the short axis, two distinct peaks appears and this suggests a degeneracy breaking between two strongly interacting states.

Mots-Clés: Plasmon, spiropyran, exciton, plasmon coupling

La nanoplasmonique indirecte pour une détection très sensible de l'adsorption/désorption de molécules d'eau sur des suies.

Benjamin Demirdjian, Frédéric Bedu, Alain Ranguis, Igor Ozerov, Artak Karapetyan, and Claude R. Henry

Centre Interdisciplinaire de Nanoscience de Marseille (CINaM) Aix Marseille Université, CNRS :
UMR7325 CINaM-CNRS Campus de Luminy Case 913 13288 Marseille Cedex 9, France

La nanoplasmonique indirecte nous permet de sonder l'adsorption/désorption de molécules d'eau sur différentes suies. L'augmentation de l'humidité relative du milieu environnant induit un changement de longueur d'onde de la réponse de la résonance de plasmons de surface localisés de nanodisques d'or sur lesquels les particules de suies sont déposées. Nous observons un " blue-shift " singulier et réversible avec des suies hydrophiles, interprété à partir d'un modèle simple, comme un changement morphologique réversible des agrégats de suie. Cette nouvelle méthode est très sensible et intéressante pour suivre le changement des propriétés optiques des aérosols au cours de leur vieillissement dans l'atmosphère où ils peuvent adsorber et réagir avec différentes molécules.

Mise en évidence par spectroscopie Raman exaltée de l'interaction des protéines fluorescentes DsRed avec des nanoparticules d'argent enterrées dans des couches minces de silice

Marvine Soumbo¹, Adnen Mlayah², Alessandro Pugliara^{1,2}, Marie-Carmen Monje³, Christine Roques³, Bernard Despax¹, Caroline Bonafos², Robert Carles², and Kremena Makasheva¹

¹LAPLACE, Université de Toulouse; CNRS, UPS, INPT; 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9

²LGC, Université de Toulouse; CNRS, UPS, INPT; 35 chemin des maraîchers, 31062 Toulouse cedex 9,

³CEMES-CNRS; Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, F-31055 Toulouse cedex 4

Les nanoparticules d'argent (NPs d'Ag) possèdent une forte activité antimicrobienne contre des bactéries, des virus ou d'autres microorganismes. Cependant, les mécanismes d'interaction au niveau moléculaire restent très peu connus malgré l'utilisation intensive de cet effet dans des applications industrielles.

Les travaux de la littérature montrent la complexité de ce phénomène et soulignent l'action conjuguée des NPs d'Ag et des ions d'argent (Ag⁺) qui augmente la toxicité d'argent via des interactions avec certains groupements fonctionnels des protéines dans les microorganismes. Les NPs d'Ag sont également bien connues comme antennes plasmoniques efficaces permettant l'exaltation des signaux vibrationnels et luminescents de molécules situées à leur voisinage. L'objectif de ce travail est d'exploiter cette ambivalence afin d'identifier et de décrire les mécanismes moléculaires à l'origine de l'adsorption des protéines sur des surfaces de substrats diélectriques contenant des NPs d'Ag.

Ces substrats composites sont élaborés par deux méthodes physiques parfaitement complémentaires: (i) pulvérisation d'argent suivie d'une polymérisation plasma et (ii) implantation ionique d'argent à basse énergie. Les deux méthodes offrent la possibilité d'insérer un plan de NPs d'Ag dans une matrice de SiO₂ à une distance nanométrique contrôlée de la surface. Les progrès récents en biotechnologie et en biologie cellulaire montrent clairement l'intérêt d'exploiter les propriétés fonctionnelles des protéines, en particulier des protéines fluorescentes. Celles-ci peuvent être utilisées comme biocapteurs dans les systèmes de délivrance contrôlée de médicaments, en bioélectronique, etc. Notre choix s'est porté sur la protéine *Discosoma* rouge fluorescente (DsRed), qui est le dernier membre de la famille des protéines fluorescentes. Cette présentation montre des résultats sur l'interaction de la DsRed avec des substrats plasmoniques. Cette présentation montre des résultats sur l'interaction de la DsRed avec des substrats plasmoniques. L'analyse physico-chimique relève que l'adhérence de la DsRed sur une surface diélectrique ne conduit pas à la dénaturation de la protéine. Toutefois la photoluminescence de la DsRed après déshydratation est légèrement décalée vers le rouge, par rapport à celle obtenue en solution. La mise en évidence d'une exaltation importante du signal Raman de la protéine (effet SERS) témoigne d'interactions moléculaires et structurales importantes sur ces substrats.

Mots-Clés: spectroscopie Raman, nanoparticules d'argent, NPs d'Ag, silice, substrats plasmoniques, protéines fluorescentes, *Discosoma* rouge fluorescente, DsRed

Comparative studies of metallic plasmonic nanoparticles

Artur Movsesyan, Anne-Laure BAUDRION-BEAL, Pierre Michel ADAM

Université de Technologie de Troyes, France

A localized surface plasmon resonance (LSPR) generated by an interaction of light and a metallic nanoparticle (NP) opens a wide horizon of studies in the different fields such as biosensing, health-care, tumor treatment, etc.. Nevertheless, the LSPR is very sensitive to interaction conditions: material, environment, geometry, polarization or angle of incidence.

This investigation aims to fulfill a numerical and an experimental comparative study of the various size nanoparticles' LSPR evolution using different light sources and illumination types. The simulations are done with help of a commercial software from Lumerical Solutions Inc. based on the FDTD method. We verify the LSPR shifts caused by the well-known variations (size, geometry, environment changes). As a point source is used a vertical dipole placed in the vicinity of Ag NP. One may observe that there is LSPR shift for different distances between the source and NP. Moreover, the LSPR for dipole source varies from plane wave illumination LSPR. We further find that there is LSPR shift for an horizontal dipole as well. The LSPR shift is quite intuitive for a dipole source depending on the distance between itself and NP, as we have coupled system. We demonstrate the electric field maps comparison of differently oriented dipoles and plane wave, which also can show the nature of the LSPR shift. At the current stage, our work shows promising results. For future we will do comparative studies via experiments and make the agreement with numerical simulations.

Mots-Clés: Nanospectroscopy, Dark Field Microscopy, FDTD

Advanced plasmonic for the study of biological Phenomena

Marine Boulade^{1,2}, Livache Thierry¹, Loïc Leroy¹, and Paul G. Charette²

¹Structures et propriétés d'architectures moléculaire (SPRAM - UMR 5819), Université Joseph Fourier
- Grenoble I, CNRS : UMR5819, CEA (SPRAM - UMR 5819), Institut Nanosciences et Cryogénie,
CEA/Grenoble, 17 Rue des martyrs 38054 GRENOBLE CEDEX 9, France

²Université de Sherbrooke (CANADA), Canada

Context

Bacteria detection is a central issue in sanitary controls in food products as in medicine. When a very small amount of bacteria is to be detected, typically between one and a hundred, standard methods are based on bacteria growth and therefore incubation period of more than 18h. Consequently, a period of at least 36h is needed to identify a pathogen.

This delay is constraining both in food industry, and in the medicine, as early detection is essential for food safety or for treatment. As a result, there is a constant demand for faster, more effective bacteria detection tools.

Imaging SPR systems are quite adapted to microbiology diagnosis, because they enable real time, multiplexed and label-free detection, while being quite easy to use. The interaction between a bacterium and some specific ligands fixed on a golden chip is responsible for a change in the refractive index in the vicinity of the surface and will create a specific plasmonic signal. The use of imaging systems permits to multiplex the detection by fixing different probes into the surface, giving the possibility to detect many pathogens in a single test.

One of the main interests of SPR systems is their ability to work in complex media. The light reflected into the external surface of the golden chip is detected, and it does not pass through the solution, therefore it is not significantly affected by the turbidity of the solution. This is a big advantage compared to other detection techniques based on colorimetry or spectroscopy, which can only work with clean solution. All these techniques however have the same average detection limit around 10⁴ cfu/mL.

In real situation, when a good is contaminated with a bacteria, the pathogen concentration is order of magnitude lower than the detection limit, and we must use bacterial growth to increase the concentration, resulting in longer delays of detection. However, this remains a quicker technique than standard methods, because it is a real time technique, and therefore it can be carried out in less than 10 hours.

Plasmonic photoconductance in free-standing monolayered gold nanoparticle membranes

Elie Terver^{1,2}, Mélanie Gauvin¹, Thomas Alnasser¹, Ines Abid², Adnen Mlayah², Xie Shenqui³, Juergen Brugger³, Benoit Viallet¹, Laurence Ressler¹, and Jérémie Grisolia¹

¹Laboratoire de physique et chimie des nano-objets (LPCNO), CNRS : UMR5215, Université Paul Sabatier (UPS) - Toulouse III, Institut National des Sciences Appliquées [INSA] – Toulouse, 135 rue de Rangueil 31077 TOULOUSE CEDEX 4

²Centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES), CNRS : UPR8011, 29 Rue Jeanne Marvig - BP 4347 31055 TOULOUSE CEDEX 4

³Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Swiss Federal Institute of Technology EPFL-FSTI IEL-LTS2, Station 11 Lausanne 1015 - Switzerland, Suisse

Localized surface plasmon have been intensively studied and successfully used in a broad range of devices based on nanoparticles assemblies (NPs). However the coupling of electron transport through the assemblies and plasmonic characteristics of NPs is still under investigation and could provide a foundation for a new class of light-responsive materials with potential applications in sensing or optoelectronics.

In order to understand the interplay between surface plasmon resonance and electrical conductance and mechanisms at stake, it is primordial to lower the influence of parasite parameters such as substrate of the assemblies and to provide a model system. So far, we managed to assemble robust, conductive, monolayered, free-standing NP arrays, so called NP membranes.

In this work, we investigate the photoconductance generation in NP membranes under focused laser illumination. We carried out that the amplitude of the induced current is correlated with the plasmonic resonance of the NP arrays but also strongly depends of illumination power and polarization voltage. The absence of a substrate also leads to a 50% raise of the photocurrent at the resonant wavelength. DDA simulations showed that at least half of this increase is due to the optical properties of the substrate. Finally, accordingly to the temperature dependence of electrical conductance, the photocurrent in the free-standing NP membrane can be interpreted as a combination of a trap state dynamics and a thermally activated phenomenon.

Mots-Clés: nanoparticles, plasmoelectronics, photocurrent, free, standing membrane

Monolithic AlGaAs Second Harmonic nanoantennas

Valerio Flavio Gili

Matériaux et Phénomènes Quantiques, Université Paris Diderot - Sorbonne Paris Cité (MPQ)
- Université Paris VII - Paris Diderot, 10 rue A. Domon et L. Duquet, 75013 Paris

Metal-less nanophotonics has recently raised an increasing interest because the optical response of high permittivity dielectric nanoparticles in a low refractive index background exhibits negligible dissipative losses and strong magnetic multipole resonances [1{3] in the visible and near-infrared bands of the electromagnetic spectrum. In this frame we demonstrate second harmonic generation from a 1554-nm pump beam in monolithic AlGaAs nanoantennas on an AlOx substrate, with a peak conversion efficiency exceeding 10^{-5} , in full agreement with theoretical predictions [4].

A. I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, Y. H. Fu, J. Zhang, and B. Luk'yanchuk, "Magnetic light," *Sci. Rep.* 2, 1{6 (2012).

A. B. Evlyukhin, S. M. Novikov, U. Zywietz, R. L. Eriksen, C. Reinhardt, S. I. Bozhevolnyi, and B. N. Chichkov, "Demonstration of magnetic dipole resonances of dielectric nanospheres in the visible region", *Nano Lett.* 12 3749-3755 (2012).

S. Person, M. Jain, Z. Lapin, J. J. S_aenz, G. Wicks, and L. Novotny, "Demonstration of zero optical backscattering from single nanoparticles", *Nano Lett.* 13 1806-1809 (2013).

L. Carletti, A. Locatelli, O. Stepanenko, G. Leo, and C. De Angelis, "Enhanced second-harmonic generation from magnetic resonance in AlGaAs nanoantennas," *Opt. Express* 23, 26544{26550 (2015).

Mots-Clés: Integrated optics devices, Subwavelength structures, Harmonic generation and mixing, Dielectric Metasurfaces

Liste des participants

Nom	Prénom	Email
Abid	Ines	ines.abid@cemes.fr
agez	Gonzague	agez@cemes.fr
Alvarez	Laurent	laurent.alvarez@umontpellier.fr
Anglaret	Eric	eric.anglaret@umontpellier.fr
Arbouet	Arnaud	arbouet@cemes.fr
Baillieul	Marion	marion.baillieul@ifremer.fr
Barbillon	Grégory	gregory.barbillon@laposte.net
Barchiesi	Dominique	dominique.barchiesi@utt.fr
Beaufils	Clément	clement.beaufils@umontpellier.fr
Bonafos	Caroline	bonafos@cemes.fr
Boubekeur-Lecaque	Leila	leila.boubekeur@univ-paris-diderot.fr
Boulade	Marine	marine.boulade.pro@gmail.com
Cakir	Deniz	deniz.cakir@etu.umontpellier.fr
Carles	Robert	robert.carles@cemes.fr
Carminati	Remi	remi.carminati@espci.fr
Caruso	Giuseppe Mario	giuseppe-mario.caruso@cemes.fr
Chevillot-Biraud	Alexandre	alexandre.chevillot@univ-paris-diderot.fr
Clément	Jean-Emmanuel	jean-emmanuel.clement@u-bourgogne.fr
Cloarec	Jean-Pierre	jcloarec@ec-lyon.fr
Colas des Francs	Gérard	gerard.colas-des-francs@u-bourgogne.fr
Cuche	Aurélien	cuche@cemes.fr
Cure	Jeremy	jeremy.cure@gmail.com
Demirdjian	Benjamin	demirdjian@cinam.univ-mrs.fr
Dujardin	Erik	dujardin@cemes.fr
Fafin	Alexandre	alexandre.fafin@univ-poitiers.fr
Fau	Pierre	pierre.fau@lcc-toulouse.fr
Felidj	Nordin	nordin.felidj@univ-paris-diderot.fr
Finot	Eric	eric.finot@u-bourgogne.fr
Genet	Cyriaque	genet@unistra.fr
Gili	valerio flavio	valerio.gili@univ-paris-diderot.fr
Gillibert	Raymond	raymond.gillibert@institutoptique.fr
Girard	Christian	christian.girard@cemes.fr
Grisolia	Jérémie	jeremie.grisolia@insa-toulouse.fr
Izard	Nicolas	nicolas.izard@umontpellier.fr
Jiang	Quanbo	quanbo.jiang@neel.cnrs.fr
Kociak	Mathieu	kociak@lps.u-psud.fr
Lacroix	Lise-Marie	lmlacroix@insa-toulouse.fr
Lamri	Gwénaëlle	gwenaelle.lamri@utt.fr
Lamy de la Chapelle	Marc	marc.lamydelachapelle@univ-paris13.fr
Laurent	Christian	christian.laurent@laplace.univ-tlse.fr
Lemarchand	Cédric	cedric.lemarchand@utt.fr
Leray	Aymeric	aymeric.leray@u-bourgogne.fr
Lidgi-Guigui	Nathalie	nathalie.lidgi-guigui@univ-paris13.fr
Makasheva	Kremena	kremena.makasheva@laplace.univ-tlse.fr

Marty	Jean-Daniel	marty@chimie.ups-tlse.fr
Mauchain	Julien	mauchain@irsamc.ups-tlse.fr
Mlayah	Adnen	Adnen.Mlayah@cemes.fr
Monje-Lacombe	Marie-Carmen	marie-carmen.monje@ensat.fr
Moreau	Julien	julien.moreau@institutoptique.fr
Moustaoui	Hanane	hananemoustaoui@gmail.com
Movsesyan	Artur	artur.movsesyan@utt.fr
Orrit	Michel	orrit@physics.leidenuniv.nl
Paillard	Vincent	paillard@cemes.fr
Pham	Aline	aline.pham@neel.cnrs.fr
Plain	Jérôme	jerome.plain@utt.fr
Plissonneau	Marie	marie.plissonneau@icmcb.cnrs.fr
Ragheb	Iman	iman_ragheb@yahoo.com
Rinnert	Emmanuel	emmanuel.rinnert@ifremer.fr
Roques	Christine	ch.roques@wanadoo.fr
Roux	Clément	c.roux@chimie.ups-tlse.fr
Silva	SIDNEY	s.sidney@hotmail.fr
Soulantika	Katerina	ksoulant@insa-toulouse.fr
Soumbo	Marvine	marvin.soumbo@gmail.com
Terver	Elie	terver@insa-toulouse.fr
Teyssedre	Gilbert	gilbert.teyssedre@laplace.univ-tlse.fr
Tijunelyte	Inga	itijunelyte@yahoo.com
Torresin	Olivier	olivier.torresin.92@gmail.com
Usureau	Elise	elise.usureau@utt.fr
Valmalette	Jean-Christophe	valmalette@univ-tln.fr
Vassant	Simon	simon.vassant@cea.fr
Warot-Fonrose	Bénédicte	benedicte.warot@cemes.fr
Weber	Sébastien	sebastien.weber@cemes.fr
Wenger	Jérôme	jerome.wenger@fresnel.fr
Wiecha	Peter	peter.wiecha@cemes.fr
Zamora-Ledezma	Camilo	camilza@gmail.com

Organisateurs :



Partenaires :

