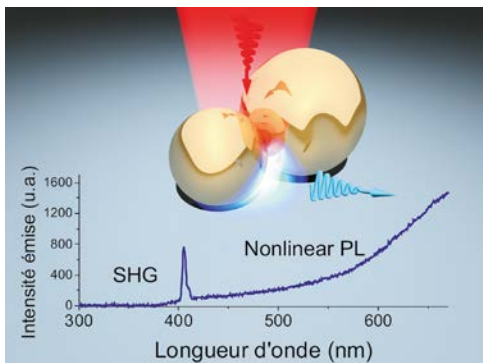


QUELLE EST LA COULEUR DE L'OR ?

Alexandre BOUHELIER

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR CNRS 6303, Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon, France
alexandre.bouhelier@u-bourgogne.fr



A priori, la question peut surprendre ; son reflet doré est si caractéristique. Pourtant, ce métal précieux peut diffuser une réponse chromatique variée si on l'observe sous une forme nano-structurée. Mieux, si on l'éclaire avec une impulsion lumineuse ultra-brève, l'or génère une variété de phénomènes non-linéaires qui enrichissent spectralement la palette de longueurs d'onde émise par le métal.

<https://doi.org/10.1051/photon/202010249>

Posez la question à un bijoutier, il vous répondra que la couleur de l'or va dépendre des alliages utilisés. Une nuance rouge traduit une proportion de cuivre importante alors que l'or blanc est obtenu à partir d'une composition contenant de l'argent ou de palladium. De plus, la

couleur de l'or est normalisée. Dans le système de codage chromatique Teinte/Saturation/Luminosité (TSL), le « jaune d'or » prend la valeur hexadécimale #efd807 et correspond à une longueur d'onde de 573,5 nm. Demandez à un physicien du solide, il vous dira que la couleur de l'or est la manifestation de la dépendance fréquentielle de la permittivité

diélectrique. La présence de transitions électroniques interbandes aux longueurs d'onde plus petites que 650 nm augmente la partie imaginaire de la permittivité et est responsable de cette couleur jaune métallique réfléchiée par la surface. Enfin, demandez à un spécialiste en plasmonique et vous obtiendrez une réponse beaucoup moins affirmée.



Detectors and Emitters
Keep Your Hands Clean

Find out about our comprehensive portfolio.

DIFFUSION LINÉAIRE

Prenez par exemple la photographie de la figure 1. C'est une image prise à partir d'un microscope optique équipé d'un éclairage champ sombre où seule la lumière rétro-diffusée par l'échantillon est recueillie. L'échantillon est ici composé de nanoparticules de métal qui jouent le rôle de centres diffuseurs pour la lumière blanche incidente. Clairement, chaque nanoparticule porte une réponse spectrale, et donc une couleur, qui lui est propre ! À cette échelle, la couleur de l'or n'est plus une propriété intrinsèque du matériau mais devient une fonction de la géométrie de la nanoparticule et de son environnement diélectrique. L'origine de ce phénomène est l'excitation d'un plasmon de surface, c'est-à-dire la mise en résonance des électrons libres de la nanoparticule par le champ électromagnétique incident. Maîtrisez la résonance plasmon, et vous contrôlez la lumière à des échelles nanométriques !

Les applications sont nombreuses car le plasmon possède des traits de caractère intéressants. Il est timide car il rougit quand on lui présente un voisin ou que l'on change son habitat. La couleur de l'or est donc une sonde du voisinage immédiat de la nanoparticule [1]. Il est chaleureux, car il permet d'élever localement la température. Une caractéristique qui a récemment donné naissance à une nouvelle branche scientifique : la thermo-plasmonique [2]. Enfin, il est maniable car c'est par la maîtrise de son énergie et de son vecteur d'onde que les antennes miniatures fonctionnant dans le domaine du visible ont pu être développées [3].

Passons ces propriétés de diffusion linéaire qui enrichissent la palette de couleur de l'or pour s'intéresser à un autre régime. Sous certaines conditions d'illumination, l'or ne se satisfait plus de diffuser la lumière incidente, mais génère lui-même ses propres longueurs d'onde !

ÉMISSIONS NON-LINÉAIRES

Pour émettre ces nouvelles fréquences, il faut exciter l'or avec des

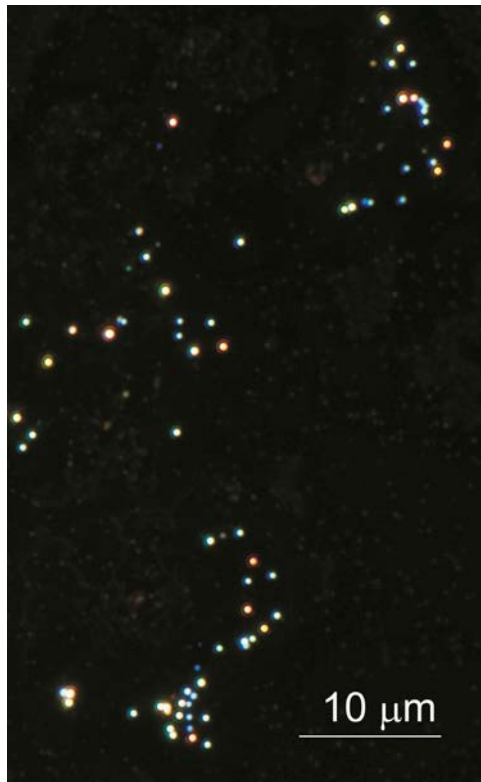


Figure 1. Image en microscopie en champ sombre de nanoparticules de métal de 80 nm déposées sur un substrat de verre. Chaque nanoparticule diffuse une couleur qui lui est propre. ©A. Bouhelier (ICB).

puissances lumineuses importantes. L'idée est de mettre en jeu des réponses non-linéaires du matériau. Ces conditions sont aisément remplies lorsque l'excitation de l'or est assurée par un train d'impulsions femtosecondes focalisées sous microscope. La densité de puissance instantanée peut atteindre quelques $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$. La figure 2(a) montre des spectres de la lumière générée par l'or dans ce régime d'excitation particulier. Deux phénomènes se partagent la distribution de couleur. On retrouve, d'une part un pic caractéristique d'un doublage de fréquence. L'or, ou plus précisément sa surface, est ici le milieu non-linéaire qui génère le signal de second harmonique sans recourir à l'accord de phase nécessaire dans les cristaux doubles. Puisque l'or répond à l'excitation par un tenseur de susceptibilité non-linéaire, d'autres couleurs peuvent être

générées notamment en mobilisant des effets d'ordres supérieurs comme la génération de troisième harmonique ou le mélange à quatre ondes. Le métal permet ainsi la création de raies d'émission de lumière cohérentes et accordables à volonté [4] !

Le deuxième phénomène qui domine la réponse de l'or sur la figure 2(a) est d'une nature complètement différente, qui n'est d'ailleurs pas encore tout à fait comprise. Le spectre montre distinctement la présence d'un continuum d'émission s'étendant dans tout le domaine du visible. Le spectre est coupé à 700 nm par un filtre passe-bas utilisé pour atténuer la raie laser. Difficile d'attribuer une couleur à l'or dans ces conditions ; sous microscope, cette photoluminescence est une lumière blanche. On le devine sur la figure 2(a) ; l'évolution de l'intensité du continuum est une fonction non-linéaire de la puissance incidente. Toutefois, le processus n'est pas un phénomène cohérent. Le processus d'émission est alors décrit par une succession de trois étapes présumant la génération d'une paire électron-trou impliquant l'absorption séquentielle de deux photons, la relaxation de l'électron et du trou, et finalement l'émission de photoluminescence lorsque les deux charges se recombinent [5]. Le schéma de la figure 2(b) illustre les étapes de l'absorption. Le contenu spectral est dicté d'une part par la densité d'états jointes, et d'autre part par l'excitation de plasmons de surface, le cas échéant.

La photoluminescence non-linéaire ne se limite pas à sonder les particularités de la structure électronique de l'or. Cette réponse est utilisée comme agent de contraste pour l'imagerie *in-vivo* : les nanoparticules d'or sont biocompatibles, le signal lumineux est résistant à la photodégradation et la fonctionnalisation de l'or offre une palette de greffages spécifiques [6]. De plus, la sensibilité de la réponse non-linéaire au champ électromagnétique local en fait aussi une technique très performante pour mettre en évidence la présence de plasmons de ●●●

surface, et imager, par exemple, leur distribution spatiale [7]. Un exemple est illustré sur la figure 3. Ici, une impulsion pompe focalisée sur l'extrémité gauche d'un nanofil métallique, excite un plasmon de surface guidé le long du nanofil. La puissance crête du plasmon est suffisamment élevée pour générer localement la photoluminescence lors de la propagation. Sous microscope, le nanofil d'or luit ! La distribution spatiale de la photoluminescence est donc observable permettant de révéler la propagation du plasmon.

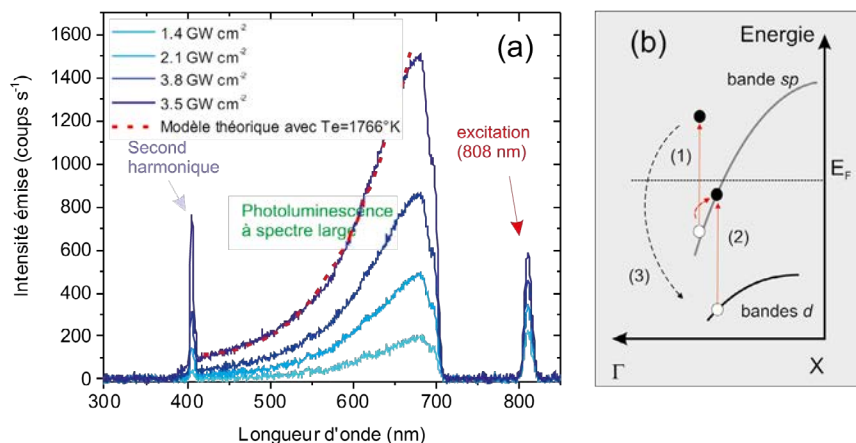
Très bien. Les applications de la photoluminescence non-linéaire se développent et le mécanisme d'émission semble être compris. Pourtant, l'édifice a récemment subi une série de secousses qui remettent en cause certaines hypothèses du processus. En effet, l'ordre de non-linéarité généralement mesuré est autour de 2, aux erreurs de mesure près. Mais des non-linéarités beaucoup plus importantes ont été observées. En étudiant des structures résonnantes et la dynamique temporelle du signal, des ordres

non-entiers entre quatre et huit ont été démontrés ! [8] Difficile de construire dans ce cas un processus d'absorption impliquant l'interaction de huit photons.

Dès lors, d'autres écoles de pensées sont apparues et apportent un regard différent sur cette couleur « blanche » émise par l'or. Sans rentrer dans les détails, elles sont échafaudées à partir d'un socle commun qui est la présence d'une distribution électronique hors-équilibre portée à haute température [9]. Suite à l'absorption de l'impulsion lumineuse, l'énergie incidente est transférée aux électrons, qui forment, pendant quelques dizaines de femtosecondes, une distribution qui n'est plus à l'équilibre thermodynamique. Les collisions électroniques suivies d'échanges inélastiques avec les phonons et avec l'environnement conduisent inéluctablement à la thermalisation, mais sur des échelles de temps beaucoup plus longues. Les idées avancées sont que pendant le laps de temps ultracourt où le système électronique est hors équilibre, la température des ●●●

Figure 2.

(a) Spectres d'émission d'une surface d'or excitée par un laser impulsif (180 fs) accordé à 808 nm. La réponse non-linéaire de la surface génère un pic au second harmonique (404 nm) et un continuum qui couvre tout le domaine spectral du visible. L'émission est coupée par un filtre passe-bas à 700 nm qui possède une transmission résiduelle à longueur d'onde d'excitation. (b) Schéma du processus séquentiel conduisant à l'absorption de deux photons autour d'un point de symétrie de la zone de Brillouin de l'or. Une première transition intrabande autour du niveau de Fermi (E_F) libère un trou intermédiaire dans la bande sp [étape (1)]. Un électron de la bande d vient ensuite se recombinaison avec le trou lors de l'absorption d'un deuxième photon [étape (2)]. L'émission lumineuse résulte ensuite de la recombinaison radiative du trou vacant dans la bande d avec l'électron présent dans la bande de conduction sp [étape (3)].





Bancs de caractérisation par la lumière

COMPOSANTS

- Monochromateurs
- Sources : UV, VIS, IR
- Détecteurs
- Amplificateurs

BANCS MODULABLES

- Caractérisation de sources
- Propriétés optiques des matériaux
- Risque photobiologique
- Cosmétique
- Photovoltaïque



Spectroradiomètre haute-sensibilité



Banc de mesure de transmission sur fibre optique



Design d'un double Monochromateur

Distributeur officiel de :



Light Measurement Excellence.

Trioptics France
 76 rue d'Alsace
 69100 Villeurbanne
 Tel. 07 72 44 02 03
 Fax : 04 72 44 05 06
www.trioptics.fr

électrons peut atteindre plusieurs milliers de Kelvin, alors que le massif reste proche de la température ambiante. La lumière émise par le métal serait donc la manifestation du déclin radiatif de cette distribution d'électrons chauds, avec un spectre caractéristique similaire à celui du corps noir. Pour illustration, le courbe rouge sur la figure 2(a) est une régression de la loi de Planck sur les données expérimentales comprises entre 420 nm et 670 nm. La température (électronique) déduite est de $T_e=1766$ K. Même si l'équilibre thermodynamique entre les électrons et les photons est rompu durant cette phase ultrabrève, les électrons obéissent à une forme locale de la loi de Kirchhoff [10]. Un point intéressant est que la dynamique de cette photoluminescence est dictée par la cinétique de relaxation des électrons chauds, c'est-à-dire quelques picosecondes, tout au plus. En suivant cette ligne de pensée, la non-linéarité du signal photo-généré ne serait pas seulement associée à une non-linéarité d'une absorption interbande (Fig. 2(b)), mais aussi à la température des électrons chauds à travers la loi de Planck. Les études ont montré que cette émission large bande due à une température électronique élevée n'était d'ailleurs pas spécifique à l'or, et donc de sa structure de bande, et n'était pas non plus une propriété nécessairement photo-induite. En effet, les électrons peuvent aussi être portés à haute température par dissipation électrique. Dans ces cas particuliers d'excitation, des spectres similaires à ceux illustrés sur la figure 2(a) ont été détectés [11].

Ces quelques lignes indiquent que la physique sous-jacente à l'origine des spectres de la figure 2 est riche et qu'il reste de nombreuses interrogations pour comprendre, et à terme maîtriser, le ou les processus en jeu. Une série d'expériences en cours d'analyse montre d'ailleurs que l'intensité de cette photoluminescence peut être amplifiée, ou au contraire réduite, par l'action d'un champ électrique statique, ou encore que le champ de radiation suit une statistique super-Poissonnienne.

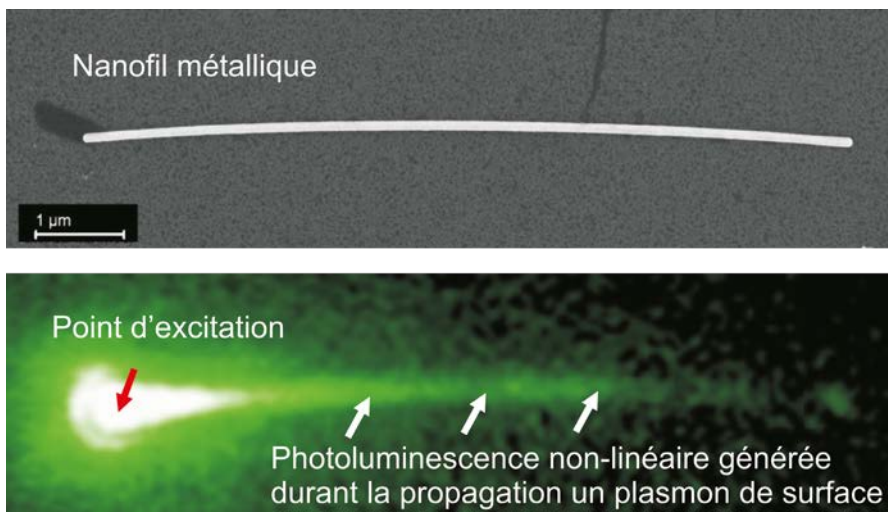


Figure 3. (haut) Image électronique d'un nanofil métallique. (bas) Distribution spatiale de la photoluminescence non linéaire générée par un plasmon de surface (fausse couleur). Ce dernier est excité à l'extrémité gauche du nanofil en focalisant un faisceau laser pulsé. © S. Viarbitskaya (ICB).

CONCLUSION

La détermination de la couleur de l'or reste donc une question ouverte qui tient les physiciens en haleine. Changeons les régimes d'excitation ou les dimensions caractéristiques et l'or se pare de couleurs variées. De teintes

plasmoniques en raies cohérentes, de transitions interbandes en continuum, le choix colorimétrique est large. Photoluminescence ou incandescence, linéaires ou multiphotoniques, les réponses de l'or sont panachées. Cette palette colorée offre évidemment des perspectives applicatives intéressantes : la miniaturisation de composants photoniques pour la conversion de fréquences, le déploiement de spectroscopies non-linéaires ultra-rapides, l'émergence de nouvelles sources de lumière intégrées, ou encore le développement de senseurs avec des volumes de détection moléculaires. ●

RÉFÉRENCES

- [1] A. B. Taylor, P. Zijlstra, *ACS Sensors* **2**, 1103 (2017)
- [2] G. Baffou, *Thermoplasmonics*, Cambridge University Press (2017)
- [3] L. Novotny, N. Van Hulst, *Nature Photonics* **5**, 83 (2011)
- [4] M. Kauranen, A. Zayats, *Nature Photonics* **6**, 737 (2013)
- [5] K. Imura, T. Nagahara, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B* **109**, 13214 (2005)
- [6] H. Wang, Terry B. Huff, Daniel A. Zweifel *et al.*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 15752 (2005)
- [7] S. Viarbitskaya, A. Teulle, R. Marty *et al.*, *Nat. Mater.* **12**, 426 (2013)
- [8] R. Méjard, A. Verdy, M. Petit *et al.*, *ACS Photonics* **3**, 1482 (2016)
- [9] T. Haug, P. Klemm, S. Bange, J. M. Lupton, *Phys. Rev. Lett.* **115**, 067403 (2015)
- [10] L. Wojszwyk, H. Monin, J.-J. Greffet, *Adv. Opt. Mat.* **7**, 1801697 (2019)
- [11] M. Buret, A.V. Uskov, J. Dellinger *et al.*, *Nano Lett.* **15**, 5811 (2015)