Spectroscopie vibrationnelle exaltée : Raman résonnant et SERS

Jean-François Bardeau[1], Bernard Humbert[2], Angélina d'Orlando[2] et Guy Louarn[2]

[1] Institut des Molécules et Matériaux du Mans, UMR CNRS 6283, Faculté des Sciences / Le Mans Université – 72085 Le Mans Cedex 9

[2] Institut des Matériaux de Nantes Jean-Rouxel, UMR 6502 CNRS – Université de Nantes, 2, rue de la Houssiniere BP 32229 44322 Nantes Cedex 3

Résumé : Les spectroscopies d'absorption infrarouge et de diffusion Raman, très riches en informations physico-chimiques, souffrent cependant d'une faible sensibilité. En effet, il est difficile par des moyens d'optique classique d'aller sonder en solution par exemple une espèce moléculaire à des concentrations plus faibles que 10^{-3} molaire ou de caractériser des nano-objets dilués. Il existe cependant plusieurs stratégies pour contourner ce problème en spectroscopie de diffusion Raman et ce chapitre propose de décrire brièvement et de manière non exhaustive ces principales possibilités. Nous présenterons dans la première partie les moyens pour **augmenter les sections efficaces** de diffusion des systèmes à étudier et dans une deuxième partie les moyens pour augmenter **les champs électriques** à proximité des molécules en utilisant des propriétés plasmoniques de nanostructures métalliques en champ proche optique.

1 Introduction

Le rendement de la diffusion classique non-résonnante Raman s'évalue grâce à la grandeur physique *section efficace de diffusion*, représentant la probabilité d'un phénomène de se produire, en comparant le nombre de photons diffusés au nombre de photons incidents. Ainsi on doit définir la probabilité qu'ont les photons à être diffusés dans un angle solide $d\Omega$, dans une direction $(0,\ \varphi)$ relativement à la direction du champ incident. La *section efficace différentielle de diffusion et la section totale associée sont respectivement* définies par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\textit{nombre de photons diffusés par seconde dans } d\Omega}{\textit{nombre de photons incidents par seconde et par } cm^2} \quad (1)$$

et

$$\sigma = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (2)$$

La section efficace totale, σ, a la dimension d'une surface (souvent donnée en cm^2). On la représente généralement par une surface fictive qui illustre la probabilité de diffusion observée P_{fi}^{diff} du photon par un édifice atomique, défini dans l'état initial (indice i) et dans l'état final (indice f) après l'interaction. La probabilité de transition par unité de temps étant égale au nombre de photons diffusés dans l'angle solide $d\Omega$ par seconde, la section efficace différentielle de diffusion prend la forme, sur un temps d'interaction T et avec une densité de photons incidents Ji :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{P_{fi}^{diff}}{TJi}$$

L'intensité diffusée en Raman variant sur une gamme de nombre d'onde autour d'une valeur centrale de pulsation ω, il est possible d'introduire la seconde section efficace différentielle de diffusion grâce à la formule de Kramers-Heisenberg [1] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega')} = \frac{\omega'}{\omega} \delta_T(E_f - E_i + \hbar\omega - \hbar\omega') \sum_k \frac{V_{fk} V_{ki}}{|E_i - E_k| \pm \hbar\omega + i\frac{\Gamma}{2}} \quad (3)$$

L'équation (3) décrit le changement d'état de la molécule lors du processus de diffusion Raman (de i à f) : de l'énergie est échangée entre le photon (à la pulsation initiale ω) et un solide ou une molécule, sous la forme de création et d'annihilation d'un phonon, ou d'une vibration respectivement, perturbant la forme du nuage électronique de la matière. Le photon ressort de cette interaction avec une pulsation alors différente ω' de l'initiale. Les termes $V_{fk\,;ki}$ de l'équation (3) représentent les interactions matière (nuage électronique) / lumière que nous considérerons ici dans l'approximation dipolaire. Γ correspond aux interactions dissipatives du système avec son environnement physique direct (décrit comme un continuum d'énergie) et est considéré donc comme une probabilité de transition par unité de temps de l'état discret intermédiaire (chapitre 1) vers ce quasi-continuum. La section efficace Raman dépend donc de la capacité de la matière à déformer son nuage électronique sous la contrainte d'un photon, ce que l'on a défini dans les chapitres précédents comme la polarisabilité $\alpha_{fi,}$ de la molécule ou d'une maille du solide, et détermine l'intensité d'une raie Raman. Elle s'exprime comme :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}^{Raman} = \frac{\omega\omega'^3}{16\pi^2 c^4} \left(\sum_{m,n} \alpha_{fi}^{mn} \varepsilon_m \varepsilon'_n \right)^2 \quad (4)$$

avec ε_m et ε'_n les composantes de polarisation des photons incident et diffusé suivant les axes $m = x, y, z$ et $n = x, y, z$, et α_{fi}^{mn} les éléments du tenseur de polarisabilité relatif à la transition $i \to f$ sommés sur tous les états vibroniques, k :

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

$$\alpha_{fi}^{mn} = -\frac{e^2}{\varepsilon_0} \sum_k \frac{(\widehat{transition\ de}\ k\ vers\ f)_{fk} (\widehat{transition\ de}\ i\ vers\ k)_{ki}}{(E_i - E_k) \pm h\omega + i\frac{\Gamma}{2}} \quad (5)$$

Les relations (4) et (5) soulignent que la section efficace dépend de l'intensité ainsi que de la fréquence des photons incidents et diffusés (plus la longueur d'onde est faible, plus la diffusion sera efficace). Bien que sa valeur puisse également varier en fonction de la polarisation des photons, des molécules sondées ainsi que de la densité de celles-ci sur l'échantillon, la diffusion Raman reste globalement très faible en comparaison de la diffusion Rayleigh qui a lieu simultanément. Les valeurs respectives des sections efficaces par molécule généralement attribuées à ces deux diffusions sont en effet de l'ordre de 10^{-26}cm^2 contre 10^{-30}cm^2. Ainsi très peu de photons incidents se trouvent diffusés inélastiquement selon les règles de sélection Raman (chapitre 1). Pour augmenter le signal résultant, il est donc nécessaire d'augmenter le nombre d'éléments diffusants. Il existe cependant d'autres moyens expérimentaux pour exalter le signal de diffusion :

(i) Si on accorde la longueur d'onde de l'excitation laser proche d'une transition électronique de la molécule, il sera possible de rendre les énergies E_i et E_k très proches (dans le dénominateur de l'équation (5)) et donc d'augmenter (parfois par plusieurs ordres de grandeurs) les termes du tenseur de polarisabilité.

(ii) Si on trouve un moyen physique d'augmenter le champ électrique proche (quelques nanomètres) de la molécule d'intérêt, une exaltation du signal de diffusion est attendue.

Ce chapitre tentera de décrire ces deux approches sans pour cela se vouloir exhaustif au vu des nombreux résultats présents dans la littérature et parfois des difficultés de physique quantique qui se cachent derrière ce problème. Dans une première partie, nous décrirons l'effet Raman de résonance qui intervient lorsque la longueur d'onde excitatrice est proche d'une transition électronique puis dans une deuxième partie nous soulignerons différents aspects de la diffusion Raman exaltée de surface (DRES ou SERS en anglais pour Surface Enhanced Raman Scattering) lorsque des phénomènes plasmoniques et chimiques peuvent engendrer localement des exaltations du signal vibrationnel.

2 Raman de résonance : vers l'objet individuel

2.1 Raman de résonance : polarisabilité électronique d'un système venant à l'aide de la diffusion de lumière

En diffusion Raman dite « classique », il n'est pas nécessaire que le photon incident possède une énergie égale à une transition entre deux niveaux d'énergie électronique discrets du système. Cependant, l'expérience montre que lorsque son énergie (et donc celle du niveau « virtuel » intermédiaire) coïncide avec l'énergie d'un niveau vibronique réel de la molécule, un effet de résonance apparait, augmentant l'efficacité de la diffusion de plusieurs ordres de grandeur (équation 5 où le dénominateur devient très petit). La théorie nécessaire à la description de ce processus a été développée notam-

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

ment par le groupe d'Albrecht en 1961 [2]. Les propriétés de la diffusion de résonance diffèrent de façon non négligeable de celles d'une diffusion inélastique « classique ». Les états vibrationnels du premier état électronique excité sont très proches les uns des autres et forment un quasi-continuum. Le niveau discret intermédiaire se couple et se fond avec ce quasi-continuum. La théorie des perturbations utilisée pour décrire la diffusion Raman n'est plus valide pour décrire le phénomène dans une condition de résonance (problème du continuum). Grâce à la règle de Fermi, il est possible de montrer que le couplage du continuum avec l'état discret n'est significatif que dans un intervalle d'énergie centré autour d'une seule énergie, celle du niveau discret, dont la largeur est de l'ordre de $\hbar\Gamma$, avec Γ la probabilité de transition par unité de temps de l'état discret vers le quasi-continuum [3]. Un traitement non « perturbatif » prenant en compte cette largeur Γ de cet état excité est nécessaire, mais n'amène qu'une légère correction de simplification, à l'équation (5). Le terme de transition (équivalent à celui défini au chapitre I équation 66) non perturbée associée au processus autour de la résonance s'exprime comme :

$$\mathcal{T}_{fi}^{res} = \frac{\langle n_m^f, n_{m'}^f, f|\boldsymbol{h}_{\boldsymbol{i1}}^{\dagger}|k, n_{m'}^k, n_m^k\rangle\langle n_m^k, n_{m'}^k, k|\boldsymbol{h}_{\boldsymbol{i1}}|i, n_{m'}^i, n_m^i\rangle}{(E_i - E_k) + \hbar\omega + i\hbar\frac{\Gamma}{2}} \quad (6)$$

avec les opérateurs d'interaction h_{i1} entre les photons et les électrons de la matière, dans l'approximation dipolaire [3]. Si le photon incident d'énergie $\hbar\omega$ tend par conséquent vers l'énergie de la transition (E_k-E_i), la phase et le module de cette expression varient très fortement sur un intervalle de largeur Γ. Il s'agit d'une situation de résonance ; la section efficace de diffusion Raman résonnante s'écrit :

$$\frac{d\sigma^{résonance}}{d\Omega} \text{ est proportionnelle à } \frac{9}{16\pi^2}\left(\frac{2\pi c}{\omega_j}\varepsilon_m\varepsilon'_n\right)^2\frac{\omega}{\omega'}\frac{\frac{\Gamma^2}{4}}{(\omega-\omega_{ei})^2+\frac{\Gamma^2}{4}} \quad (7)$$

où ω_{ei} correspond à la fréquence associée à la différence d'énergie entre le niveau fondamental et le premier niveau électronique excité de la molécule. Cette dernière expression se simplifie dans le cas où $\omega_{ei} \approx \omega \approx \omega'$. Alors le paramètre homogène à une longueur d'onde $\lambda_{ei} = 2\pi c/\omega_{ei} \sim 10^{-6}m$ apparaît dans la section efficace, décrivant « l'exaltation » de l'efficacité de la diffusion jusqu'à **7** ordres de grandeurs. De même, pour un matériau (du cristal à des hybrides) plus complexe, une exaltation de l'intensité de certaines raies du spectre Raman est observée lorsque l'énergie de l'excitation se rapproche des bandes électroniques du matériau. Dans les deux cas, on parle de « pré-résonance ». Ce phénomène est souvent utilisé lors de l'étude de chromophore moléculaire c'est-à-dire de matériaux dont certains groupes d'atomes sont à l'origine de leur « couleur ». Le choix judicieux de la longueur d'onde excitatrice permet alors dans le cas d'un mélange complexe ou d'une solution diluée d'exalter sélectivement le spectre de vibration de certaines molécules d'intérêt ce qui facilite leur identification contrairement aux composés dont les modes de vibrations sont moins actifs.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

2.2 Profil de résonance

L'équation (6 ou 7) décrit l'effet d'exaltation des signaux mesurables Raman par plusieurs ordres de grandeur dans le cas où l'énergie de l'onde lumineuse incidente correspond à l'énergie d'une transition électronique du système étudié. Même si le débat sur les mécanismes quantiques reste ouvert [4], cette diffusion exaltée par résonance peut l'être soit à l'excitation, i.e. que l'énergie du laser correspond exactement à l'écart en énergie entre deux niveaux vibroniques, soit à la diffusion, i.e., que l'énergie du photon diffusé correspond « au retour » à un écart entre deux niveaux vibroniques. Quand on a par exemple un système vibrationnel simple ne possédant que quelques modes de vibration, comme un nanotube de carbone, on mesurera alors différents profils Raman de résonance en accordant la longueur d'onde d'excitation laser soit à la transition électronique d'absorption, soit légèrement décalée par rapport à cette transition : en balayant une petite gamme de longueurs d'onde d'excitation : on génère un profil de Raman Résonnant (Fig. 1).

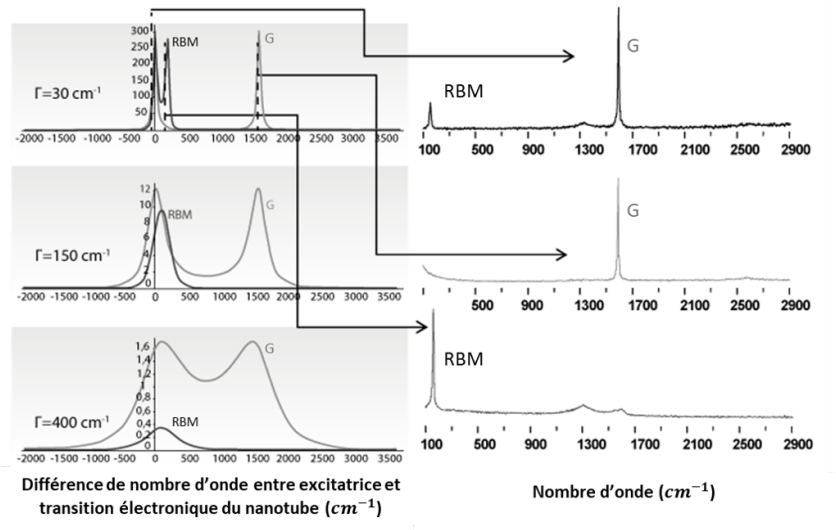


FIGURE 1 – À droite, spectres Raman d'un même nanotube de carbone obtenus avec trois conditions d'excitation laser différentes. À gauche, profils de diffusion simulés des différentes bandes Raman résonnant en fonction de l'écart entre la transition électronique du nanotube (correspondant à 0 sur l'abscisse) et le nombre d'onde du laser excitateur utilisé, pour trois valeurs de Γ. La courbe en foncé est simulée pour le mode RBM et celle en gris clair pour la bande G du nanotube. Les lignes en pointillés décalées par rapport à la transition électronique du nanotube (gauche en haut) représentent les trois excitations utilisées pour obtenir les trois spectres de droite. La première ligne en pointillés de l'axe des abscisses, proche de 0, correspond à une parfaite égalité entre le nombre d'onde du laser et celle de la transition électronique. Pour cette différence de 0, on exalte le spectre Raman avec ses deux bandes caractéristiques des deux vibrations fondamentales notées G et RBM : on obtient le spectre Raman (en haut à droite) d'un tube où les deux bandes vibrationnelles sont bien distinguées. Pour un écart de 1500 cm^{-1} entre le nombre d'onde du laser et celui de la transition, on rentre en diffusion uniquement résonnante : seule la bande G est observée (à droite au centre). Pour un écart laser-transition électronique d'environ 250 cm^{-1}, on ne rentre en diffusion résonnante qu'avec la bande caractéristique de RBM (en bas à droite). [5]

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

Ce profil dépend fortement du terme Γ (équation 7) qui traduit l'interaction du système étudié avec son environnement direct (effet d'amortissement comme dans un système visqueux). La Fig. 1 tirée du travail de thèse d'Angélina D'Orlando [5] montre par exemple pour le cas d'un nanotube de Carbone mono-paroi isolé, le changement de ce profil de résonance avec la valeur de ce terme d'interaction.

La Fig. 1 illustre également les profils spectraux qui évoluent quand on est capable de décaler la longueur d'onde d'excitation laser par rapport à la transition électronique mise en jeu dans le processus de diffusion résonnante. Pour un décalage de 0, le spectre Raman est exalté à « l'excitation » et on enregistre un spectre avec ses deux bandes caractéristiques des deux vibrations fondamentales notées G et RBM (Fig. 1 en haut à droite). Dans ce cas on obtient le spectre Raman (en haut à droite) d'un tube où les deux bandes vibrationnelles sont bien distinguées. Avec maintenant, un écart de 1500 cm^{-1} entre le nombre d'onde du laser et celui de la transition, on rentre en résonance uniquement sur la diffusion : seule la bande G est observée (à droite au centre de la Fig. 1). Et enfin, avec un terme gamma de 30 cm^{-1}, traduisant peu d'interaction entre le nanotube et son environnement (par exemple un tube suspendu sans interaction avec un substrat), une excitation décalée d'environ de 250 cm^{-1} ne donnera un spectre Raman qu'avec pratiquement la bande caractéristique de RBM ! (en bas à droite de la Fig. 1). Evidemment, ce cas de nanotube caractérisé par un très petit nombre de phonons et une transition électronique relativement bien résolue reste un cas d'école, mais il illustre clairement les changements spectraux Raman quand on visite les différentes longueurs d'onde possibles autour d'une transition électronique.

2.3 Imagerie d'objet isolé

Dès que les rapports signal/bruit deviennent meilleurs que 20 en moins d'une seconde d'acquisition, ce qui est accessible dans des conditions de résonance (rarement en Raman classique), il devient alors possible dans des temps raisonnables de mesure, d'acquérir une multitude de spectres sur une zone prédéfinie pour caractériser spatialement les propriétés vibrationnelles d'un échantillon. L'enregistrement des spectres est réalisé généralement par balayage du spot laser sur un échantillon pour former ce que l'on appelle une « image hyperspectrale », i.e. un cube de données Raman où on a un spectre Raman pour un ensemble conséquent de points spatiaux (x, y, z). Il est alors possible de coupler des analyses de microscopie électronique à une cartographie Raman pour étudier par exemple un même nanotube unique de carbone suspendu au dessus d'un trou micrométrique (Fig. 2). Dans ce genre d'application, il est important d'enregistrer des signaux vibrationnels avec un bon rapport signal/bruit ! Cette image est construite avec l'intensité d'un des signaux des spectres Raman résonnant et obtenue à une longueur d'excitation correspondant à une transition électronique de ce nanotube unique (Fig. 2). Elle peut ensuite être traitée par une approche chimiométrique pour être améliorée notamment pour séparer les différentes données spectrales.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

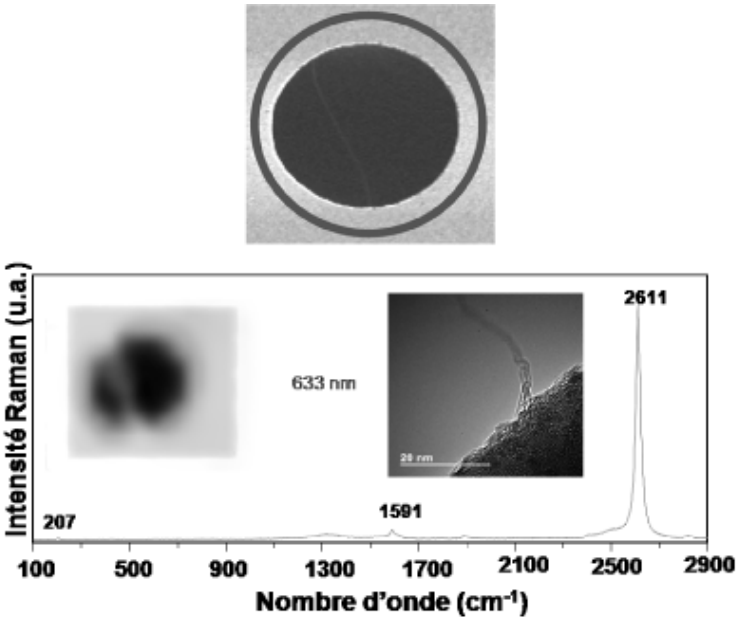


FIGURE 2 – En haut, image d'un nanotube de carbone suspendu au dessus d'un trou de 2 µm obtenue en microscopie électronique à balayage (MEB). En bas, exemple d'un spectre Raman résonnant obtenu à 633 nm en excitation, permettant de caractériser le tube (nanotube de carbone mono-paroi semi-conducteur). En encart : en bas à gauche, répartition spatiale du spectre de ce tube après balayage de la zone par le faisceau laser avec un pas de déplacement de 100 nm ; en bas à droite, image MEB sur le même nanotube obtenu avec un grossissement supérieur (exemple donné courtoisement par X. Devaux Institut J Lamour Nancy et J. Y. Mevellec Institut J Rouxel Nantes d'un travail réalisé dans le cadre du projet ANR Sprint)

.

3 Processus Raman exalté par des nanostructures métalliques : vers le SERS

3.1 Introduction

Depuis la découverte en 1974, par Fleischmann *et al.* [6], d'une très forte augmentation de la diffusion Raman lorsque des molécules de pyridine sont adsorbées sur une électrode d'argent, de très nombreuses études théoriques et appliquées de l'effet SERS sont apparues dans la littérature. Bien que tous les facteurs à l'origine de ce phénomène n'aient pas tous été révélés, la communauté s'accorde sur l'existence de deux contributions principales :

- un mécanisme d'origine électromagnétique ou plasmonique ;
- un mécanisme d'origine électronique lié aux propriétés interfaciales support / adsorbat.

À l'interface entre une surface métallique rugueuse et son environnement, à une échelle nanométrique, une augmentation du champ électromagnétique modifie les propriétés optiques d'une molécule adsorbée à cette surface. Ce phénomène est lié à la possi-

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

bilité de délocaliser puis de faire osciller collectivement les électrons libres du métal pour former des polaritons de plasmons de surface (*Surface Plasmons Polaritons*, SPP) sous illumination par une radiation lumineuse. Si la particule est petite par rapport à la longueur d'une onde incidente, l'oscillation des électrons devient confinée autour de la particule et forme alors la résonance des plasmons de surface localisés (*Localized Surface Plasmons Resonance*, LSPR). Le champ électromagnétique induit localement par l'excitation des électrons à la surface du métal oscille orthogonalement à la direction de propagation de la lumière excitatrice, et son intensité décroît de façon exponentielle dans les directions orthogonales à la surface. Une fois excité, ce plasmon dipolaire peut émettre, mais aussi interagir en champ proche avec l'environnement direct de la particule. L'exaltation électromagnétique est reliée directement aux champs locaux (E_m et E_a) où E_m est l'amplitude du champ local électromagnétique généré dans l'interaction nanoparticule métallique / champ incident et E_a celle du champ rayonné par le nano-système molécule adsorbée-nanoparticule. Si ces deux champs sont à la même fréquence, on a généré une diffusion élastique exaltée. Si en revanche, lors des interactions en champ proche des échanges d'énergie ont été possibles, on aura alors un processus de diffusion exaltée inélastique Raman dû à l'interface (surface) métal-molécule : effet de « Surface exaltant la diffusion Raman en spectroscopie » : SERS (*Surface Enhancement Raman Spectroscopy*).

4 Champ électrique autour d'une nanoparticule métallique : résonance plasmonique

Les propriétés optiques remarquables, sans parler de spectroscopie, de nanoparticules métalliques sont observables par exemple pour des colloïdes d'argent, d'or et autres métaux. Dès 1857, Lord Faraday les mettait en évidence expérimentalement, succédant aux beaux exemples artistiques déjà anciens des fameuses coupes de l'époque byzantine. Le mécanisme mis en jeu a été établi par Mie, en 1908, qui décrivit, en résolvant les équations de Maxwell, les processus d'absorption et de diffusion de la lumière par des particules sphériques, expliquant alors les couleurs observées. Dans le cas particulier d'un métal, les propriétés de « gaz d'électrons » caractérisant ce type de matériaux sont à l'origine d'un comportement très caractéristique des métaux :

- Tout d'abord, les indices optiques : un métal est caractérisé par un indice de réfraction complexe défini par $\tilde{n}=n+ik$ et une fonction diélectrique complexe $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \tilde{n}^2$. Ces quantités sont obtenues expérimentalement par des mesures de réflectance et se caractérisent par une grande valeur de k et des valeurs de ε_1 positives ou négatives, sur des larges gammes spectrales, couvrant souvent tout le visible et voire une partie du domaine ultraviolet.
- Ensuite, la notion de **plasmon :** un plasmon est une oscillation collective longitudinale (un mode) des électrons de conduction. Cette oscillation peut rentrer en résonance avec une excitation extérieure. En étudiant les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique de l'argent en fonction de la longueur d'onde incidente, il apparaît par exemple qu'un plasmon de volume résonnerait dans l'argent massif à 330 nm [7]. Attention, ce plasmon dit de volume n'est pas excitable directement par des processus simples d'absorption de photon, à

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

cause notamment de la non-propagation des photons dans les métaux. Mais un autre mode résonnant dû aux oscillations des électrons apparait quand la taille du matériau diminue drastiquement : un **plasmon polariton de surface**.

La théorie de Mie permet d'exprimer la fraction de lumière absorbée Q_a et diffusée Q_s par une particule sphérique, de rayon a, très petit par rapport à la longueur d'onde incidente ($< \lambda_i/15$ cas d'un champ uniforme dans et autour de la particule) :

$$Q_a = 4\sigma \mathrm{Im}\left(\frac{m^2-1}{m^2+2}\right) \quad (8\ \mathrm{A})$$

$$Q_s = \frac{8\sigma^4}{3}\left|\frac{m^2-1}{m^2+2}\right|^2 \quad (8\ \mathrm{B})$$

où $\sigma = \frac{2\pi n_{\mathrm{m}} a}{\lambda}$ est un paramètre de taille, sans dimension, inférieur à 1 et le paramètre m, aussi appelé indice relatif, est le rapport de l'indice complexe de la particule sur l'indice complexe du milieu $\tilde{\mathrm{n}}_{\mathrm{m}}$.

Quand m tend vers $i\sqrt{2}$, le dénominateur de ces expressions devient très petit et alors diffusion et absorption de lumière deviennent très grandes : résonance ! Comme les valeurs de m dépendent de la longueur d'onde incidente, il peut apparaitre des conditions de taille et de longueur d'onde s'approchant de cette condition : on parle de *résonance plasmonique de surface* de la nanoparticule. Par exemple, l'argent est l'un des métaux dont les indices de réfraction complexes dans la région visible satisfont à ces conditions de résonance : à $\lambda = 382$ nm, on a $\mathrm{m_{Ag}} = 0{,}04$ - 1,40i dans l'eau [7]. Pour une dispersion de nanoparticules sphériques (a <15 nm) en solution aqueuse cela se traduit par une bande fine dans le spectre d'absorption visible et une couleur observée jaune brillante.

Gans, en 1915, a étendu la théorie de Mie aux ellipsoïdes de révolution. Des résultats similaires aux précédents sont obtenus pour des petits ellipsoïdes en remplaçant le terme $g = \frac{m^2-1}{m^2+2}$ par $g_a = \frac{m^2-1}{3[1+(m^2-1)P_a]}$ en accord avec les observations expérimentales. Le terme $\mathrm{P_a}$ décrit la levée de dégénérescence du tenseur de polarisabilité. La bande d'absorption fine obtenue pour une particule sphérique se divise et se déplace au fur et à mesure que les sphères se déforment vers des sphéroïdes de plus en plus excentriques. Dans ce cas, deux bandes de résonance apparaissent, correspondant aux deux axes du sphéroïde ; la deuxième bande est aussi appelée bande longitudinale. La première est très proche en longueur d'onde de celle de la bille sphérique tant que les rayons de courbures restent proches. La Fig. 4 montre la répartition de l'amplitude du champ électrique autour d'une nano-ellipse d'or, où l'approximation dipolaire se justifie pleinement avec un profil de répartition très similaire à celui observé pour une bille isolée. L'amplitude en V/m du champ à l'interface est légèrement augmentée en extrémité de l'ellipse à cause de la courbure légèrement plus forte. Sur la Fig. 4, on peut aussi visualiser l'orientation du champ à l'aide de petites flèches autour de la nano-ellipse d'or.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

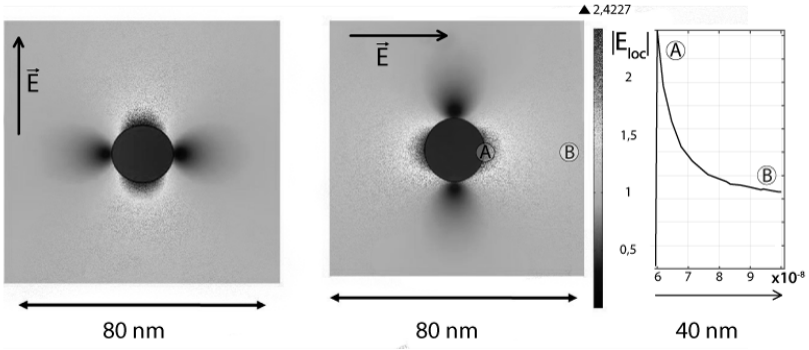


Figure 3 – Cartographie du champ électromagnétique autour d'une nanosphère d'or à 525 nm (résonance plasmon) de rayon de 10 nm. L'échelle de l'amplitude du champ est donnée entre 1 et 3 fois l'amplitude du champ incident (l'amplitude du champ nulle est en noir). À droite est donnée la cartographie pour une polarisation de l'excitation lumineuse verticale, au centre à cause de la symétrie sphérique, cartographie du champ tournée à 90° pour une polarisation d'excitation « horizontale » et à droite décroissance de l'amplitude du champ en fonction de la distance sur 40 nm séparant un point de mesure et la surface de la sphère : champ proche décroissant de manière quasi-exponentielle qui en 30 nm revient à l'amplitude baignant le milieu. Si on parle en terme de luminance ou d'intensité, cela signifie que l'intensité du champ proche est environ 9 fois plus importante au point chaud A qu'à 30 nm au point B.

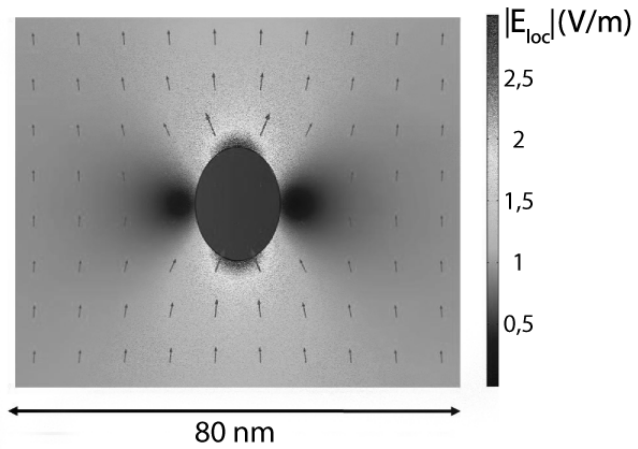


Figure 4 – Répartition, à la longueur d'onde de résonance plasmon, de l'amplitude du champ électrique (en nuance de gris) et de l'orientation du champ (petites flèches) autour d'une nano-ellipse d'or illuminée avec une onde électromagnétique polarisée verticalement d'amplitude 1V/m : approximation dipolaire justifiée pleinement avec un profil de répartition très similaire à celui observé pour une bille isolée. L'amplitude du champ à l'interface est légèrement augmentée par rapport à une sphère en extrémité de l'ellipse à cause de la courbure légèrement plus forte.

Quand les particules deviennent nettement plus grosses, l'approximation dipolaire ne suffit plus dans les termes du modèle de Mie. Il faut ajouter aux équations (8) des termes décrivant des résonances supplémentaires (moment dipolaire électrique,

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

magnétique, moment quadrupolaire...). Bien que ceci complique l'écriture analytique, les notions physiques restent cependant similaires à celles décrites précédemment.

Ces descriptions des champs locaux autour de nanoparticules métalliques montrent qu'il est possible d'avoir une amplification des champs électriques excitateurs du signal Raman d'une molécule qui serait à proximité, à quelques nanomètres, de la particule. Par exemple, une molécule à 5 nm de la sphère décrite en Fig. 3 va subir un champ 1,8 fois plus intense qu'en l'absence de nanoparticule avec le même champ électromagnétique excitateur. Si on parle en intensité diffusée, cela veut dire que l'excitation est 1.8^2 plus intense et que la diffusion Rayleigh ou Raman proche de l'excitation en longueur d'onde est aussi 1.8^2 plus intense : qualitativement le signal Raman excité avec une même puissance incidente est donc multiplié par 1.8^4 soit 10.5, par la simple présence de la nanoparticule toute chose égale par ailleurs ! On parle d'un effet purement électromagnétique dans ce cas. Cette exaltation peut être bien plus grande, si on considère deux nano-sphères en interaction en champ proche : par exemple, dans la Fig. 5, deux billes d'or de 20 nm de diamètre, identiques à celle considérée précédemment, séparées bord à bord de 10 nm génèrent une amplification du champ entre elles plus grande que 2 sur toute la zone spatiale les séparant. De plus si la distance bord à bord est diminuée par exemple à 2,5 nm (Fig. 5) alors le champ entre particules est multiplié par 6 soit une amplification potentielle d'un signal Raman par plus de 1250 !

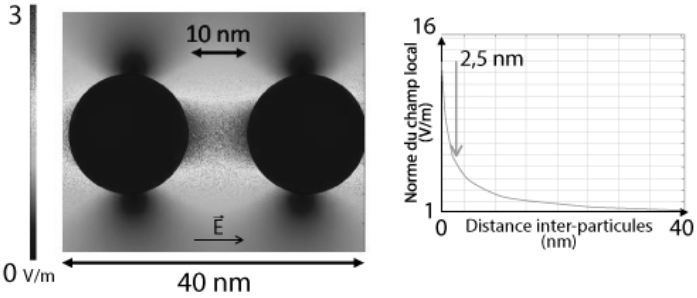


Figure 5 – A gauche cartographie du champ proche dans un dimère de sphères d'or excité à 525 nm, sphères séparées de 10 nm bord à bord et à droite champ que verrait une molécule placée au milieu des deux sphères en fonction de la distance inter-particules. Le champ d'excitation a une polarisation suivant l'axe reliant les deux sphères.

Ces exaltations entre deux nano-sphères sont obtenues avec un champ électromagnétique incident polarisé dans la direction de l'axe qui relie les sphères. Si le champ est polarisé perpendiculairement, on retrouve qualitativement les mêmes ordres de grandeurs d'exaltation que pour la bille isolée. Quand la distance inter-particulaire se réduit, la longueur d'onde de résonance de la nanostructure, sous une polarisation du champ électrique selon l'axe reliant les particules, augmente. Ce résultat est important car il signifie que cette distance inter-particule permet de changer de longueur d'onde où aura lieu l'exaltation ! Ce couplage (dipolaire pour des petites particules ou plus complexe pour des nano-sphères plus grandes) dépend également de la symétrie des structures édifiées. Un exemple est donné en Fig. 6 avec trois billes d'or, de 40 nm de diamètre en contact. La structure D_{3h} du dessus ne présente que deux

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

résonances quelque soit la polarisation du champ électrique dans le plan, on a affaire à une dégénérescence de dimension 2. Maintenant si l'angle entre les deux axes reliant les nano-sphères extrêmes diminue, on lève la dégénérescence (on se retrouve en symétrie C_{2v}) avec des glissements des longueurs d'onde de résonance qui dépendent de la polarisation.

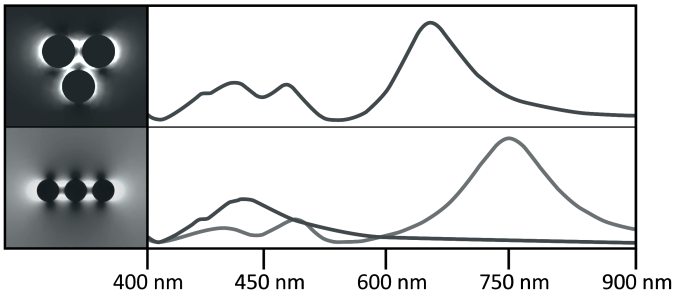


FIGURE 6 – Diffusion élastique d'un trimère de particules d'or de 40 nm de diamètre et dans deux arrangements excités sous deux polarisations du champ d'excitation. En haut, les deux polarisations donnent la même diffusion pour le trimère en triangle. En bas, champ électrique suivant l'axe des abscisses (gris clair avec un maximum à 750nm sur le trimère en ligne, figure du bas) et suivant l'axe des ordonnées (gris foncé avec maximum aux environ de 440 nm). Arrangement D_{3h} en haut à arrangement $D_{\infty h}$. Courbes modifiées des travaux de Chuntonov et Haran [8]

.

En résumé, cette partie de description purement électromagnétique prédit une exaltation pouvant aller jusqu'à 10^6 pour des molécules au voisinage (champ proche) de petites particules métalliques si :

- la taille de la particule métallique est très inférieure à la longueur d'onde d'excitation ;
- la fréquence d'excitation est proche de la condition de résonance du plasmon de surface ;
- la distance de la molécule à la surface ne dépasse pas quelques nanomètres.

Notons de plus, que pour bien décrire toutes les observations expérimentales, il faut aussi envisager une exaltation non uniforme (figures 2 à 6) dans les nanostructures où l'exaltation serait par exemple plus favorable au bout d'ellipsoïdes allongés ou entre des particules suffisamment proches les unes des autres.

Cependant ne considérer que les effets locaux électromagnétiques ne suffit pas à décrire l'ensemble des observations. C'est pourquoi, depuis plus d'une trentaine d'années, de nombreuses études se sont portées sur les origines électroniques ou chimiques de l'exaltation SERS.

4.1 Exaltation par la chimie interfaciale des nanostructures molécules-métal

La contribution de l'effet chimique à l'exaltation du signal Raman lors du phénomène SERS a été démontrée par Otto [9] sur la base d'expériences séparant la molécule de la surface métallique, par un film polymère, décorrélant ainsi les effets électroma-

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

gnétiques des interactions molécule-surface. Par exemple, l'exaltation de la bande de vibration ν_1 du benzène, pour un recouvrement inférieur à une monocouche sur des films d'îlots d'argent, est environ deux fois supérieure à l'exaltation purement électromagnétique (obtenue avec une première couche de séparation) : « effet chimique ». D'autres observations expérimentales ne peuvent s'expliquer que par la présence d'un effet électronique entre la molécule sondée et la surface métallique qui modifie la polarisabilité de la molécule.

4.1.1 Spécificité de l'adsorbat

De nombreux composés actifs en SERS sont des bases de Lewis souvent substituées par un atome d'azote ou de soufre : pyridine, bipyridine, thiophénol…, permettant la création à l'interface avec la surface métallique de structure chimique « presque résonnante électroniquement » dans la gamme de longueurs d'onde utilisées où le champ électromagnétique rentre en résonance plasmonique. Lors d'expériences SERS menées dans des conditions expérimentales identiques, il a été observé que les intensités Raman de deux molécules ayant des polarisabilités quasiment identiques, CO et N_2, différaient d'un facteur d'environ 200 [10]. Cette sélectivité de l'effet SERS en fonction de la molécule chimique dépend des interactions entre les nuages électroniques de la molécule cible adsorbée et des atomes du substrat métallique. Un tel couplage entre la molécule et la surface implique que les molécules soient directement adsorbées sur la surface. Cet effet a d'ailleurs été nommé « *first layer effect* » [11,12] par Otto et Mroczek. Cette chimio-sélectivité empêche souvent de déterminer les concentrations de toutes les espèces présentes dans un mélange !

De plus, de grandes différences apparaissent sur les spectres Raman enregistrés dans des conditions de diffusion Raman classique et dans des conditions SERS (figure 7). Pour la molécule C_6F_6 par exemple, le mode de vibration de respiration totalement symétrique des C-F devient dominant dans le spectre SERS alors qu'il est parmi les plus faibles dans le spectre Raman ordinaire [13]. Des déplacements des fréquences caractéristiques de 5 à 20 cm^{-1} sont également courants. De même, des transitions normalement interdites en Raman peuvent apparaître dans le spectre SERS. Ces modifications proviennent alors souvent des interactions directes molécule-adsorbat. La Fig. 7 montre les spectres SERS comparés à un spectre non-SERS dans deux gammes de concentration différentes engendrant aux interfaces colloïdes-solution des géométries d'adsorption différentes, avec des répartitions par rapport aux points chauds différentes et aussi des taux d'agrégation des nanoparticules d'argent différents. Notamment entre 1400 et 1650 cm^{-1}, les grosses différences entre le spectre noir (en bas de la figure 7) et les deux autres spectres SERS proviennent pour l'essentiel qu'en solution la forme « cis » de la molécule de bipyridine est favorisée thermodynamiquement tandis qu'une fois adsorbée la forme trans- ou une forme légèrement non-plane sont très fortement favorisées. De plus, le spectre gris clair présente un spectre plus complexe que le spectre du dessus, certainement parce qu'il correspond à un mélange de configurations de molécules adsorbées et donc à un mélange d'empreintes spectrales SERS. Enfin, il est clair que les signaux SERS ne sont pas linéairement corrélés à la concentration de molécules car les effets SERS des différents types de complexes de surface peuvent posséder des sections SERS différant de plusieurs ordres de grandeurs.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

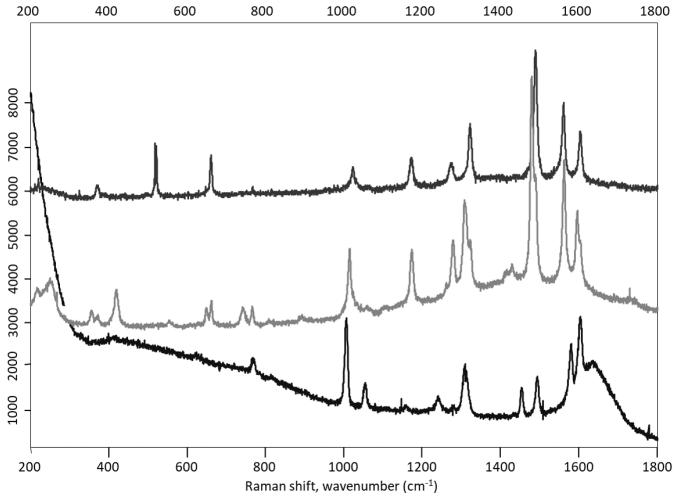


FIGURE 7 – Spectre Raman d'une solution acide de bipyridine à la concentration 10^{-2}M en noir (en bas), d'une solution colloïdale d'argent avec de la bipyridine à 10^{-6}M en gris clair (milieu) puis de 10^{-8}M (en haut). Le temps d'acquisition est 10 fois plus court pour les spectres du haut et du milieu que pour le spectre noir du bas, toutes choses égales par ailleurs (laser à 514,53 nm, 10 mW focalisé en solution sur un diamètre de 100 µm environ). Les spectres sont décalés verticalement sur la Fig. pour plus de clarté et le spectre du haut est multiplié par 5.

4.1.2 Modèle de transfert de charge

Mécanismes

Parmi les premiers, Aussenegg et Lippitsch en 1978 envisageaient une modulation de la polarisabilité pendant la vibration de la molécule en se servant d'une description de la charge transférée, plus polarisable, quand elle est « du côté du métal » que « du côté de l'adsorbat ». Dans ce cas, la liaison entre un atome de la molécule et la surface module la « réflectivité » de la surface et domine le spectre Raman. Ainsi, des espèces liées chimiquement peuvent avoir, en plus de tous les effets de champs locaux, une polarisabilité intrinsèque dix à cent fois plus importante qu'une molécule physisorbée ou faiblement chimisorbée. L'ordre de grandeur de l'exaltation ainsi obtenue coïncide avec certaines expériences, mais n'explique en revanche pas les modifications de fréquences et pas complètement les changements de profils généraux.

Pour être plus complet, il faut concevoir avec Otto que les processus électroniques des interactions substrat-adsorbat-photon [11] résultent de la convolution de quatre processus :

1. Excitation d'électrons à l'énergie de Fermi par couplage électrons de surface-photon incident, considérablement accru pour une résonance plasmonique de surface.
2. Propagation de l'électron dans des niveaux de l'adsorbat (transfert de charge) puis à nouveau vers le métal.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

3. Distorsions de la configuration interne de l'adsorbat en relation avec le temps de séjour de l'électron dans le niveau accepteur. Le temps de vie et en conséquence l'excitation vibrationnelle sont maximales quand les énergies des photons (laser, Stokes) sont égales à l'énergie du transfert de charge.

4. Création d'un photon Stokes par le processus inverse de (1).

Dans les étapes plus particulièrement (2) et (3), le niveau d'énergie de l'orbitale inoccupée de plus basse énergie est élargi par les courtes « excursions » des électrons du métal dans cette orbitale, ce qui équivaut à un remplissage partiel de ce niveau. Sur cette base, le rapport de l'intensité Raman diffusée d'une molécule adsorbée sur celle de la forme libre est attendu être multiplié par environ 30 à 50. Ce modèle de transfert de charge se présente finalement comme un effet de résonance Raman dans laquelle l'intensité des transitions de transfert de charge provient d'une transition moléculaire permise. Deux contributions ont été discutées mais dépassent le cadre de cette introduction : le terme de Franck-Condon qui contribue seulement à l'intensité des vibrations totalement symétriques, et le terme de Herzberg-Teller également pour les vibrations non symétriques.

Règles de sélection

Les mêmes types de raisonnement que ce qui a été décrit dans les chapitres précédents pour le Raman plus usuel vont aboutir à des règles un peu spécifiques au Raman SERS. Par exemple, une condition supplémentaire apparait du fait que le système métal-molécule est de symétrie moins grande que la molécule isolée. Il n'existe souvent aucun élément de symétrie sauf si le site d'adsorption de la molécule est relativement symétrique ou si la surface est lisse et qu'un axe de symétrie de la molécule est perpendiculaire au plan de la surface. Alors, toutes les vibrations sont permises et aucune variation des rapports de dépolarisation n'est attendue parmi les différents modes normaux ce qui correspond en premier lieu aux observations expérimentales. De plus, quand il y a des processus de transfert de charge avec l'apparition de « gaps » électroniques excitables dans le domaine d'utilisation des lasers, des raisonnements analogues à ceux décrits au paragraphe précédent pour le Raman résonnant peuvent être tenus. En y ajoutant des contributions de Herzberg-Teller, on peut expliquer de relativement forts changements de profils Raman. Par exemple, dans le cas de l'adsorption de p-aminothiophénol sur un film d'argent, le spectre Raman ordinaire est dominé par des modes de symétrie A_1 tandis que le spectre SERS l'est par quatre modes B_2. Cette exaltation spécifique ne s'explique complètement que par une approche de type Raman résonnant appliqué à l'édifice molécule-surface d'argent. La molécule historiquement sans doute la plus étudiée dans ce contexte a été la pyridine pour laquelle un transfert de charge métal $\rightarrow$ molécule a été démontré.

Vers des surfaces SERS reproductibles et quantitatives

En conséquence de ce que nous venons de décrire pour quelques molécules, l'interaction entre le métal et les molécules joue un rôle essentiel dans les mécanismes d'exaltation. Ce transfert de charge ne se produit pas quelles que soient la surface et la molécule ! Il dépend de la présence de sites particuliers où la **chimisorption** peut avoir lieu ; la

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

nature de ces « nano-endroits », souvent appelés sites actifs, fait l'objet de nombreuses recherches car elle varie d'un système à un autre.

Les matériaux à propriétés plasmoniques peuvent être aussi bien des nanoparticules de taille comprise entre quelques nanomètres et une centaine de nanomètres, des surfaces rugueuses ou des supports nanostructurés avec des architectures très contrôlées. Pour fabriquer des matériaux plasmoniques deux approches distinctes sont généralement utilisées. Dans les techniques dites « *bottom-up* », de petits blocs élémentaires (comme des nanoparticules) sont assemblés pour construire des structures plus larges. À l'inverse, dans un procédé de fabrication « *top-down* » les nanostructures sont formées par élimination d'éléments sur un matériau massif. Quoi qu'il en soit, le développement de systèmes métalliques nanostructurés capables de produire des exaltations localisées de champ électromagnétique importantes et reproductibles reste une problématique majeure pour réussir à développer à terme des applications dans une large gamme de domaines.

Dans le cas de nano-particules en suspension colloïdale, la forme et la composition chimique des particules auront une importance majeure dans la détection de molécules. En effet, il est courant dans un mélange complexe de ne ressortir que le spectre SERS d'une seule espèce. Ce résultat est généralement la conséquence de chimisorptions sélectives différentes entre les différentes molécules chargées ou fonctionnalisées dans une solution. C'est à cause de ce problème que parfois il est préférable de sacrifier quelques ordres de grandeur et de partir avec des nanoparticules métalliques enrobées d'un oxyde (système *core-shell*) pour garder un effet plasmonique important sans privilégier des sites de chimisorption. Cette méthode [14] mise au point depuis 2010, souvent identifiée dans la littérature sous le terme de SHINERS (*Shell Isolated Nanoparticle Enhanced Raman Spectroscopy*) ne peut atteindre pour l'instant des détections de molécules uniques mais permet en revanche une analyse chimique plus représentative des concentrations des espèces présentes.

Les techniques conventionnelles de lithographie comme la lithographie électronique, par faisceau d'ions mais également la photolithographie technique la plus utilisée actuellement dans l'industrie microélectronique, permettent de fabriquer de manière reproductible des surfaces avec des architectures complexes [15]. Ces techniques restent coûteuses et il est difficile de fabriquer plusieurs structures avec des formes et des tailles différentes sur un même substrat. Des techniques moins coûteuses comme la lithographie par nano-sphères ont été développées mais les possibilités de modification des formes sont limitées [16].

D'un point de vue technologique, l'émergence de nouveaux besoins en imagerie performante, en méthodes de détection et de caractérisation chimique sélective (et sans marquage) de systèmes sous très haute dilution ou de molécules individuelles motive de nouvelles recherches dans ce domaine. Les résultats de la littérature démontrent la nécessite d'accorder la fréquence de résonance plasmon des substrats avec la longueur d'onde excitatrice et le mode Raman étudié en faisant varier la géométrie des systèmes : forme et taille des nanostructures, distance inter-particulaire, nature du substrat. C'est dans ce contexte que de nouvelles méthodes de structuration de surface métallique sont développées. Sur un principe de lithographie douce (Fig. 8) en utili-

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

sant notamment un microscope à force atomique comme outil de nano-structuration, il est possible de contrôler à l'échelle du nanomètre les formes et les espacements entre les motifs et de fabriquer sur un même support des nanostructures en réseau avec des dimensions et des périodicités contrôlées [17]. La réalisation des motifs étant reproductible, de tels systèmes offrent de nouvelles opportunités pour étudier et optimiser les processus physiques responsables des effets d'exaltation optique SERS.

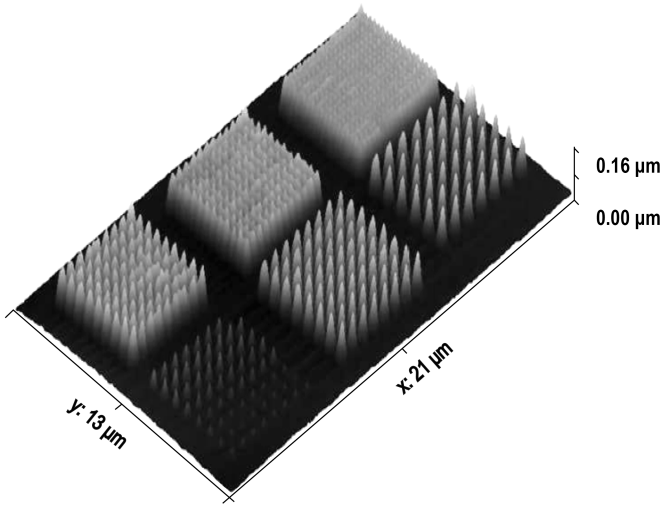


FIGURE 8 – Vue en 3D d'un substrat avec plusieurs réseaux de nanostructures obtenus par lithographie douce (AFM).[18]

4.2 Conclusions sur la physique du processus SERS

Il existe deux grandes catégories de modèles pour expliquer l'effet SERS, dont aucun ne peut seul prédire le comportement d'un système étudié. D'une part les mécanismes électromagnétiques permettent de décrire avec succès la forte exaltation du spectre Raman d'une molécule près d'une surface métallique par le comportement particulier de particules très petites placées dans un champ électromagnétique. D'autre part la polarisabilité du système peut être modifiée par la formation de liaisons avec des sites particuliers d'adsorption à la surface. Un transfert de charges peut alors se faire entre la molécule et le métal, qui, en plus d'une exaltation supplémentaire, induit des changements importants dans les fréquences et l'intensité des bandes de vibration observées.

Ces deux processus d'exaltation se passent au voisinage immédiat de la surface. Non seulement le transfert de charge n'a lieu que dans le cas d'une véritable chimisorption, mais l'exaltation du champ électromagnétique est aussi limitée à quelques nanomètres obligeant les molécules à être au voisinage de la surface. Certaines espèces comme la pyridine ou le thiophénol sont détectées très facilement en revanche, pour d'autres molécules, il est parfois nécessaire de modifier le pH ou de rajouter des électrolytes.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

5 Applications du SERS : de l'environnement à la biologie

La plupart des pesticides chimiques [19] peuvent être regroupés en fonction de leurs structures chimiques, par exemple, les organophosphates, les organochlorés, les carbamates, etc. Dès 1987, des utilisations du SERS ont été proposées pour détecter des pesticides organophosphorés déversés accidentellement dans des sols. [20] Le développement récent des méthodes SERS pour la détection des pesticides a progressé passant de la détection dans des solvants simples dans les années 90 à des matrices alimentaires complexes aujourd'hui. La détection *in situ* de pesticides à la surface de fruits a été démontrée à l'aide de particules « cœur-coquille » d'Au @ SiO2 ou Au @ Ag [14]. Dans ce cas, les nano-particules sont pulvérisées sur la surface du fruit permettant une analyse SERS *in situ* directe : « *smart dusts* ». D'autres voies sont également tentées pour améliorer les seuils de détection, par exemple, en pulvérisant un spray d'une solution de précurseur d'argent pour réaliser la génération *in situ* d'un film de nano-particules d'Ag directement sur les légumes pour détecter les pesticides. La quantification reste souvent un problème en SERS ; en effet, le nombre limité de sites actifs chimiques corrélables à certains « points chauds » optiques, se retrouve rapidement saturé limitant souvent la gamme de concentration sur un ordre de grandeur au mieux ! Contourner ce problème sera un défi pour la détection *in situ*, pour les prochaines années.

La plupart des études SERS sur les antibiotiques et les drogues ont porté sur la caractérisation des spectres SERS d'analytes et leurs quantifications dans des solvants simples usuels [19]. Ces études allient souvent des processus SERS et de résonance pour conduire à ce que l'on nomme la technique SERRS (le deuxième R soulignant la résonance), ce qui permet d'atteindre des seuils de détection inférieurs aux ppb. L'approche SERRS est une méthode ultra-sensible pour étudier les molécules de colorant. Quelques études ont été étendues à la détection dans les produits alimentaires [21]. Après une extraction par solvant des antibiotiques ou des drogues illicites de tissus animaux, les mesures SERS ou SERRS sur les extraits déposés sur deux substrats SERS commerciaux permettent la détection et la caractérisation de traces d'enrofloxacine, de furazolidone et de tilapia MGin. Par exemple, la furazolidone extraite avec du dichlorométhane puis purifiée sur une colonne de sulfate de sodium anhydre et dégraissée avec du n-hexane puis diluée avec de l'acétonitrile / méthanol est analysée par SERS. Avec ces étapes de séparation et d'élimination d'espèces compétitives, il est évident que la mise en évidence de présence de trace de molécules est possible mais que leur quantification est loin d'être aisée !

Divers substrats SERS ont été développés et testés pour l'analyse de la mélamine : des substrats lithographiés, des substrats à base d'électrodes rugueuses d'argent [19], des agglomérats de nanoparticules d'or, des colloïdes d'argent, des nano-composites ZnO / Au assemblés en matrices [22], des microsphères composites Fe3O4 @ SiO2 enrobées d'Ag [23], des nano-sphères à cœur-coquille argent/carbone, des nano-sphères composites de poly (styrène-acide co-acrylique) imprégnées par des nano-particules d'argent [14], des microsphères de polystyrène fonctionnalisées par des groupements amino pour fixer des nano-particules d'argent [24] ou encore des nano-cylindres d'or alignés [25]. Beaucoup de ces études ont été menées pour détecter la mélamine sans

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

pré-préparation particulière du prélèvement. La plupart des substrats ont montré une grande sensibilité de 10^{-7} à 10^{-8}M de mélamine, et parfois directement sur les matrices alimentaires telles quelles.

Les applications précédentes ciblaient l'analyse de petites molécules. Celles-ci possèdent souvent des empreintes spectrales Raman spécifiques et distinctives ce qui facilite leur identification. D'autres catégories de contaminants, comme des protéines allergènes ou toxiques, qui correspondent à des édifices moléculaires bien plus complexes, ont néanmoins fait l'objet d'études SERS. La plupart des protéines ont des motifs Raman similaires, ce qui rend leur identification particulièrement difficile et d'autant plus lorsqu'elles sont incorporées dans une matrice alimentaire complexe. Des approches SERS [19], que l'on pourrait appeler indirectes, ont été alors tentées et parfois avec succès. Dans ces approches, on peut soit choisir un colorant excitable par résonance Raman pour marquer une protéine particulière soit utiliser la conjugaison antigène-anticorps pour amplifier ou éteindre des signaux. Ce n'est donc plus le signal SERS de l'analyte ciblé qui est visé, mais plutôt le signal SERS d'un marqueur sensible aux interactions physico-chimiques spécifiques de l'analyte.

6 Applications de l'exaltation à l'imagerie : TERS et AFM-Raman

Les processus de propagation de la lumière et donc de diffraction associée interdisent en optique classique d'obtenir une image ponctuelle d'un point (de taille nanométrique) source de lumière. L'image obtenue est au mieux une tache circulaire, appelée tache d'Airy (Fig. 9). Par conséquent, si deux points (nano) objets sont trop proches l'un de l'autre, les deux taches d'Airy se superposent et deviennent inséparables en champ lointain propagatif. Le critère de Rayleigh (équation 10), mis en évidence par Abbe et Rayleigh en 1879, permet d'évaluer la distance minimale nécessaire pour distinguer deux sources ponctuelles de même intensité très proches l'une de l'autre ; il faut que le premier minimum de la figure de diffraction de l'une corresponde au maximum de l'autre.

Dans le domaine du visible, la limite de résolution d'un microscope photonique classique est d'environ 200 nm. Des longueurs d'ondes plus petites doivent être utilisée pour distinguer et localiser des objets de taille inférieure à 200 nm, d'où l'apparition de la microscopie électronique.

$$\textit{critère de Rayleigh : } d_{min} = \frac{0.61\lambda}{\textit{ouverture numérique}} \quad (10)$$

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

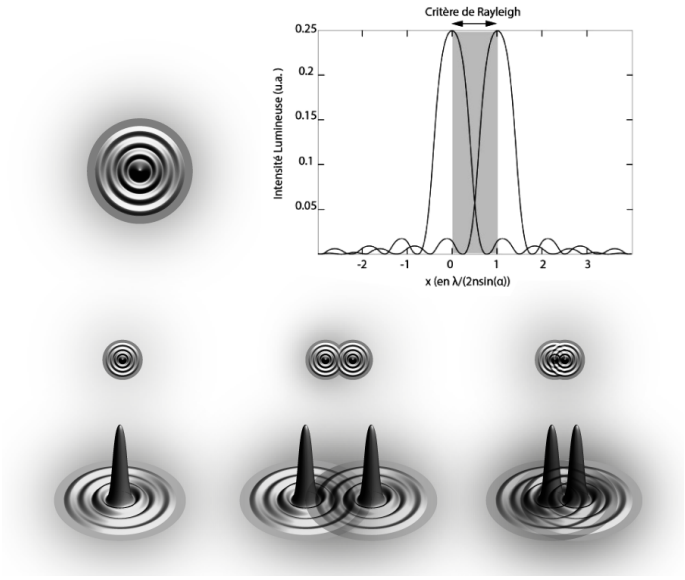


Figure 9 – La tache d'Airy correspond à l'image d'un point lumineux par un microscope, et est représentée par une tache encerclée par des couronnes. Les deux taches d'Airy, correspondant aux deux objets, doivent être séparées d'une distance égale au diamètre de leur lobe central lumineux, c'est à dire lorsque le maximum d'intensité de l'une correspond au minimum de l'autre (thèse Angelina D'Orlando).

Dans les années 1930, E. H. Synge a démontré que l'on pouvait s'affranchir de cette limite de diffraction optique si on approchait d'un échantillon à analyser une sonde locale avec une ouverture dont les dimensions seraient plus petites que la longueur d'onde d'excitation. Dans ce cas et si de plus la distance entre la sonde et l'échantillon est aussi très inférieure à la longueur d'onde excitatrice, les ondes évanescentes (qui décroissent de manière exponentielle avec la distance) contiendront des détails fins de la matière sondée à l'échelle nanométrique qui perturberont les ondes propagatives détectables en champ lointain. D'un point de vue expérimental, il a fallu attendre plusieurs dizaines d'années pour voir apparaitre une réalisation pratique de cette idée. Différentes microscopies en champ proche optique (*Near-field Scanning Optical Microscopy* – NSOM, ou SNOM) ont alors été développées pour détecter ces signaux extrêmement faibles provenant de l'interaction rayonnement-matière sub-longueur d'onde. Nous ne rentrerons pas ici dans le détail des configurations expérimentales qui utilisent des sondes avec et sans ouverture en fonction des domaines d'applications. Des informations de spectroscopie Raman sont incluses dans ce signal de champ proche optique et dès 1996 [26,27] des montages dérivés du SNOM ont été proposés pour recueillir ce signal Raman localisé à des échelles largement sub-longueur d'onde. Cependant, les signaux très faibles interdisaient de pouvoir envisager d'acquérir des images nanorésolues d'une cartographie Raman. La solution pour contourner ce problème a été de coupler les effets d'exaltation de champ proche par plasmonique à ces dispositifs de type SNOM ou AFM [28,29]. En 2003, de superbes images hyperspectrales Raman de nano-objets avec des résolutions spatiales inférieures à 20 nm apparaissaient dans la littérature. Divers montages expérimentaux ont ensuite permis d'étudier les signaux

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

de diffusion Raman dans des configurations en réflexion (avec des objectifs à longue distance de travail) pour des échantillons épais et/ou des supports opaques. La diffusion du signal Raman exalté par effet de pointe (*Tip-Enhanced Raman Spectroscopy* – TERS) est une variante de la diffusion SERS ; l'amplification du signal de diffusion repose sur trois principes physiques, à savoir l'effet « paratonnerre », l'effet « plasmonique » et parfois l'effet chimique, couplant quelques fois cela à des effets de Raman résonnant. Le TERS tire donc profit des avantages de la spectroscopie Raman pour l'identification de la nature chimique des systèmes sondés et de la microscopie à sonde locale pour sa résolution spatiale à l'échelle nanométrique. Dans ce type de couplage (Fig. 10), le couplage le plus répandu est celui d'un AFM avec un microscope confocal Raman, pouvant être utilisé sur tous types d'échantillons, conducteur ou isolant.

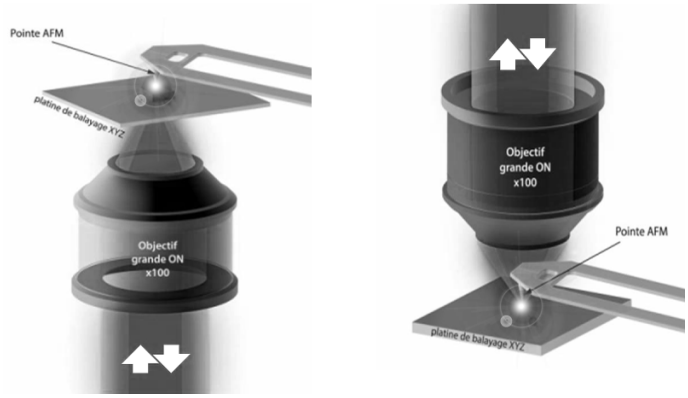


Figure 10 – Couplages entre microscopie AFM et microscopie optique [5]. Gauche : pour un substrat transparent où le laser d'excitation est focalisé sur l'aire d'intérêt, où la pointe balaie l'échantillon. Droite : pour un substrat quelconque où le laser est focalisé « par dessus » le levier du microscope AFM portant la porte. Les spectres Raman peuvent être collectés en mode rétrodiffusion, dans les deux configurations.

Il est évident que les paramètres géométriques de la pointe (taille, forme, rugosité) et les conditions d'illumination (localisation, polarisation, puissance...) jouent un rôle crucial pour créer les plasmons de surface localisés. La préparation des pointes métalliques est donc un vrai challenge : il est nécessaire de maitriser la nucléation des particules métalliques à l'apex de la pointe pour contrôler la résonance plasmon localisée (LSP) et par voie de conséquence les conditions d'exaltation du signal de diffusion. Différentes stratégies de fabrication sont reportées dans la littérature [30,31,32]. En général, la longueur d'onde LSP d'une pointe TERS en argent se trouve être dans la région 400-550 nm alors que pour une pointe TERS en or, une irradiation dans la région 550-700 nm est préférable. Il est toutefois à noter que la LSP varie en fonction des rayons de courbure des pointes et que dans le cas de l'argent la longueur d'onde de la LSP peut se décaler dans l'UV pour des rayons de courbure inférieurs à 10 nm. Les pointes AFM recouvertes d'argent s'oxydent rapidement dans des conditions ambiantes et les capacités d'exaltation de la pointe s'en trouvent diminuées en quelques heures. Des progrès significatifs ont été réalisés pour résoudre les problèmes liés à la fabrication des sondes TERS et des stratégies de réduction de l'indice de réfraction de la pointe AFM avant dépôt métallique se sont révélées très efficaces pour améliorer

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

les caractéristiques de résonance plasmon des sondes TERS [31]. Une des difficultés persistantes dans les montages adaptés aux substrats non-transparents, obligeant à une focalisation du laser par dessus la pointe AFM, provient du fait qu'on récolte un « mélange des signaux usuels de champ lointain avec des ceux de champ proche d'intérêt ». Il est donc important d'augmenter le contraste entre les signaux provenant du champ proche et du champ lointain. L'amplification du champ sera d'autant plus forte que la polarisation du faisceau lumineux incident sera parallèle à l'axe de la pointe métallique et que la résonance plasmon (LSP) de l'extrémité de la pointe correspondra à la longueur d'onde de l'excitation laser. Souvent dans ce cas, chaque point de l'échantillon fera l'objet de deux mesures, une où la pointe est éloignée de quelques micromètres et une deuxième où la pointe est amenée de manière contrôlée par le dispositif AFM à quelques nanomètres de l'échantillon pour pouvoir respectivement faire la différence entre un signal de champ lointain et un signal de champ proche amplifié. Pour l'instant, peu de cartographie TERS sont encore publiées et souvent celles qui le sont correspondent à des mesures TERS pour des échantillons présentant un spectre Raman résonnant à la longueur d'onde utilisée. En TERS, l'intensité du signal Raman provenant des molécules ou nano-objets analysées est proportionnelle à la puissance quatre du champ électrique induit localement. Le facteur d'amélioration entre une analyse champ proche et champ lointain est défini comme le rapport suivant :

$$\rho = \left(\frac{E_{NF}}{E_{FF}}\right)^4 \quad (11)$$

où E_{NF} et E_{FF} sont les amplitudes du champ électrique en champ proche et champ lointain respectivement,

Le facteur d'exaltation expérimental Raman (EF) est quant à lui, le rapport :

$$EF = \left(\frac{I_{tip-in}}{I_{tip-out}} - 1\right) \cdot \frac{A_{FF}}{A_{NF}} \quad (12)$$

où I_{tip-in} et $I_{tip-out}$ sont les intensités mesurées des signaux Raman la pointe en contact et loin de l'échantillon, et A_{NF} et A_{FF} et sont les surfaces irradiées en champ proche et lointain respectivement (Fig. 11 comme exemple).

Dans des conditions optimales [33] et lorsque la pointe métallique est à proximité d'une autre surface métallique, les facteurs d'exaltation peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de $10^{9.}$ Lorsque la surface de l'échantillon à analyser est lisse, il est admis que seul l'effet de pointe domine le processus d'exaltation qui est alors confiné à proximité de la zone où la distance pointe-échantillon est la plus petite. La surface d'interaction rayonnement-matière dépend alors du rayon de courbure de l'apex. Le facteur d'exaltation variant de manière extrêmement rapide avec l'augmentation de la distance pointe-échantillon, il n'est pas rare de perdre deux ordres de grandeur en se déplaçant de seulement 20 nm perpendiculairement à la surface. Ce résultat confirme que la contribution au facteur d'exaltation proviendra des zones les plus confinées entre la pointe et l'échantillon.

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

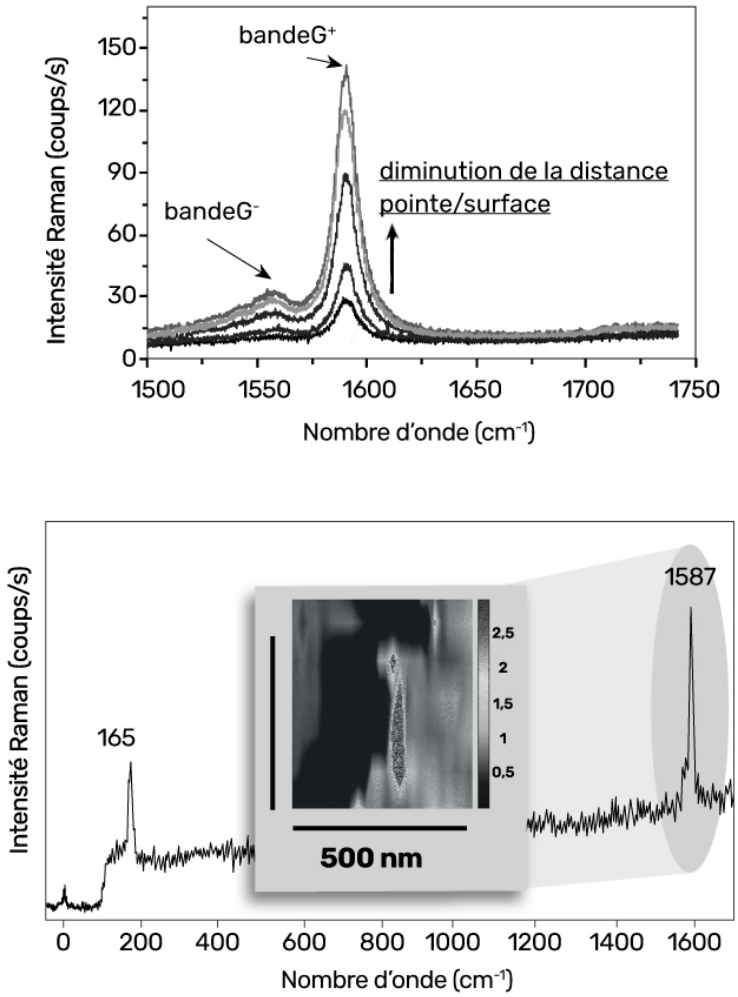


FIGURE 11 – En haut : Spectre Raman TERS d'un nanotube de carbone en fonction de la distance entre la pointe et la surface de silicium pour définir un facteur d'exaltation EF expérimental (eq 12) (Fig. tirée des travaux de thèse de V. Le Nader et Louarn Guy 2010). En bas : Exemple d'une cartographie construite sur le signal TERS (pointe dorée) intégré de la bande à 1587 cm^{-1} du spectre Raman d'un nanotube à caractère métallique excité à 633 nm (RBM à 165 cm^{-1} et bande G à 1587 cm^{-1}). Cette image obtenue en 2008 permettait de définir une résolution d'environ 50 nm, ce qui est largement dépassé aujourd'hui.

Expérimentalement, des facteurs de l'ordre de 10^4-10^5 sont observés. La caractérisation TERS peut être appliquée dans les domaines des sciences des matériaux et en particulier à des échantillons sous forme de nanofils, ou de nanotubes. Les structures 1-D comme les CNT à paroi unique sont des échantillons particulièrement prisés pour démontrer la capacité de haute résolution d'un instrument TERS. Ces échan-

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

tillons sont également utilisés pour calculer le facteur d'amélioration et d'exaltation des sondes TERS (Fig. 11).

Notons que le TERS, comme l'acquisition en Raman résonnant, ne nécessitant pas d'environnement sous vide, de températures élevées ou cryogéniques, fonctionne parfaitement à l'air et avec la présence de solution. Des matériaux biologiques peuvent donc être caractérisés à l'échelle nanométrique [34]. La technique a été utilisée par exemple pour déterminer de manière très localisée la composition spécifique de la surface d'un pathogène et étudier plus spécifiquement les interactions hôte-pathogène, l'adhésion bactérienne, la formation de biofilms et la pathogenèse bactérienne [35].

Malgré tous ces résultats expérimentaux, les mécanismes physiques permettant d'expliquer quantitativement les facteurs d'exaltation et la résolution nanométrique ne sont pas encore bien compris d'un point de vue théorique et des possibilités de diffusion Raman stimulée avec une contribution des électrons chauds sont aujourd'hui invoquées par certains auteurs. Un autre domaine où le TERS est susceptible d'avoir un impact important dans les années à venir est le domaine des dispositifs électroniques et optoélectroniques qui utilisent des matériaux semi-conducteurs, 1-D et 2-D.

Avec les progrès récents en matière de rendement de fabrication de pointes, d'automatisation de l'instrumentation, de mise à disposition de différents types de laser fonctionnant à des longueurs d'onde couvrant de l'ultraviolet à l'infrarouge, d'échantillons de référence, le TERS et les cartographies de Raman résonnant couplées aux techniques chimiométriques vont devenir dans les prochaines années des techniques analytiques de routine avec une capacité unique de caractérisation chimique à une résolution spatiale inférieure à 50 nm.

Références

[1] H. A. Kramers, W. Heisenberg, Z. Für Phys. 31, 681–708 (1925).

[2] A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 34, 1476-1484 (1961).

[3] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, G. Grynberg, Processus d'interaction entre photons et atomes, EDP Sciences (2012).

[4] E. J. Heller, Y. Yang, L. Kocia, W. Chen, S. Fang, M. Borunda, and E. Kaxiras, ACS Nano 10, 2803-2818 (2016).

[5] A. D'Orlando, Nano-structuration de nanoparticules métalliques pour exaltation de champs électromagnétiques locaux en spectroscopie Raman. Thèse Nantes (15 décembre 2015).

[6] M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J. McQuillan, Chem. Phys. Lett. 26, 163-166 (1974).

[7] P. B. Johnson, R. W. Christy, Phys. Rev. B, 6, 4370–4379 (1972).

[8] L. Chuntonov, G. Haran, J. Phys. Chem. C 115, 19488–19495 (2011).

[9] A. Otto, J. Raman Spectrosc. 22, 743-752 (1991).

[10] Campion, A. and P. Kambhampati, Chemical Society Reviews 27, 241-250 (1998).

[11] A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, J. Phys. : Condens. Matter 4, 1143-1212 (1992).

[12] I. Mrozek et A. Otto, EPL (Europhysics Letters) 11, 243-248 (1990).

[13] M. Moskovits, D.P. Dillela, and K.J. Maynard, Langmuir 4, 67-76 (1988).

[14] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, Z. Q. Tian, Nature 464, 392–395 (2010).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556

[15] N. Félidj, J. Aubard, and G. Lévi. R. Krenn, A. Hohenau, G. Schider, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, Appl. Phys. Lett. 82, 3095-3097 (2003).

[16] A. Bouvrée, A. D'Orlando, T. Makiabadi, S. Martin, G. Louarn, J. Y. Mevellec & B. Humbert, Gold Bull. 46, 283-90 (2013).

[17] M. Edely, N. Delorme, D. Siniscalco, J.-F. Bardeau, Adv. Mater. Technol. 3, 1800134-1800141 (2018)

[18] M. Edely, Etudes de surfaces métalliques nanolithographiées : Application à la diffusion Raman exaltée de surface. Thèse Le Mans univerité (13 décembre 2016).

[19] J. Zheng and L. He, Comprehensive Review in Food Sci and Food Saf. 13, 317-328 (2014).

[20] A.M. Alak, T. Vo-Dinh, Anal Chem 59, 2149– 2153 (1987).

[21] Y. Zhang, Y. Huang, F. Zhai, R. Du, Y. Liu, K. Lai, Food Chem., 135, 845–50 (2012).

[22] L. Chen, L. Luo, Z. Chen, M. Zhang, J. A. Zapien, C. S. Lee, S. T. Lee, J. Phys. Chem. C 114, 93–100 (2010).

[23] H. Hu, Z. Wang, L. Pan, S. Zhao, S. Zhu, J. Phys. Chem. C 114, 7738-7742 (2010).

[24] Y. Zhao, W. Luo, P. Kanda, H. Cheng, Y. Chen, S. Wang, S. Huan, Talanta 113, 7-13 (2013).

[25] B. Peng, G. Li, D. Li, S. Dodson, Q. Zhang, J. Zhang, Y. H. Lee, H. V. Demir, X. Ling, Q. Xiong, Acs Nano 7, 5993–6000 (2013).

[26] C. L. Jahncke, H. D. Hallen and M. A. Paesler, J. Raman Spectrosc. 27, 579-586 (1996).

[27] J. Grausem, B. Humbert, A. Burneau and J. Oswalt, Appl. Phys. Lett. 70, 1671-1673 (1997).

[28] M. S. Anderson, Appl. Phys. Lett. 76, 3130-32 (2000).

[29] R. M. Stöckle,Y.D.Suh,V.Deckert,R.Zenobi, Chem. Phys. Lett. 318, 131-33 (2000).

[30] B.S. Yeo, T. Schmid, W. Zhang, R. Zenobi. Anal. Bioanal. Chem. 387, 2655–62 (2007).

[31] N. Hayazawa, T.A. Yano, S. Kawata, J. Raman Spectrosc. 43, 1177-82 (2012).

[32] T. W. Johnson, Z. J. Lapin, R. Beams, N. C. Lindquist, S. G. Rodrigo, L. Novotny, and S. H. Oh, ACS Nano 6, 9168-9174 (2012).

[33] S. Kawata, V. M. Shalaev, Tip enhancement. Amsterdam, Elsevier (2007).

[34] A. Rae, R. Stosch, P. Klapetek, A.R.H. Walker, D. Roy, Methods 68, 338–47 (2014).

[35] U. Neugebauer, P. Rosch, M. Schmitt, J. Popp, C. Julien, A. Rasmussen, C. Budich, V. Deckert, ChemPhysChem. 7, 1428–1430 (2006).

Published in : SIMON G. (dir.) (2020), *Spectroscopies vibrationnelles. Théorie, aspects pratiques et applications*, Editions des archives contemporaines, ISBN : 9782813002556, doi : https ://doi.org/10.17184/eac.9782813002556