

Spectroscopie et imagerie térahertz des systèmes d'intérêt biologique.

Alexander Podzorov

▶ **To cite this version:**

Alexander Podzorov. Spectroscopie et imagerie térahertz des systèmes d'intérêt biologique.. Biophysique [physics.bio-ph]. 2009. Français. NNT : . pastel-00005584

HAL Id: pastel-00005584
https://pastel.hal.science/pastel-00005584

Submitted on 21 Jul 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée par

Alexander PODZOROV

pour obtenir le grade de docteur de l'Ecole Polytechnique

Spécialité : Physique

Spectroscopie et imagerie térahertz des systèmes d'intérêt biologique

Soutenue le 16 octobre 2009 devant le jury composé de :

M. Lionel DUVILLARET	rapporteur
M. Samuel GRESILLON	rapporteur
M. Laurent CHUSSEAU	examinateur
M. Antonello DE MARTINO	président
M. Guilhem GALLOT	directeur de thèse

La nature pour l'homme est comme un frigo pour le chien:
il sait que la nourriture est dedans mais ne comprendra jamais comment ça fonctionne.

Ivar Giæver, physicien norvégien

Life is a terahertz process.

Martyn Chamberlain, physicien britannique

Remerciements

Je souhaite remercier les membres du jury, Messieurs Laurent Chusseau, Lionel Duvillaret, Samuel Gresillon et Antonello De Martino, d'avoir étudié et évalué mon travail de thèse.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire d'Optique et Biosciences, unité mixte de l'Ecole Polytechnique, du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale. Je tiens à remercier Monsieur Jean-Louis Martin, directeur du laboratoire, de m'y avoir accueilli.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Guilhem Gallot, mon directeur de thèse, qui m'a encadré durant ces trois années.

Cette thèse ne serait possible sans l'excellent travail de Monsieur Jean-Marc Sintès pour les pièces mécaniques, Monsieur Xavier Solinas pour les montages électroniques et Madame Claude Hamel-Guigues pour les polissages optiques. Je souhaite également remercier tous les membres du laboratoire d'être prêts à partager leurs connaissances et compétences.

Je remercie Madame Christelle Français, Mademoiselle Laure Lachapelle et Monsieur Cédric Dessennes, ainsi que Messieurs Michel Rosso et Fabrice Baronnet, Madame Claudette Dessertaine et Mademoiselle Audrey Lemarechal de la Direction de l'Ecole Doctorale de l'Ecole Polytechnique, pour l'accompagnement administratif et logistique de ce travail de thèse.

Enfin, je remercie le centre Poly-média de l'Ecole Polytechnique et en particulier Monsieur Jean-Félix Le Rouzic d'avoir rendu possible la publication de cette thèse.

Table des matières

INTRODUCTION 9

1. PRESENTATION GENERALE 9
2. SYNOPSIS 10

CHAPITRE 1. IMPULSIONS SUBPICOSECONDES : DU VISIBLE AU TERAHERTZ 13

1.1. LASERS A VERROUILLAGE DE MODES 13

1.1.1. Fonctionnement des lasers à verrouillage de modes 13

1.1.2. Caractérisation de l'impulsion laser 16

1.2. MANIPULATION DU RAYONNEMENT TERAHERTZ 20

1.2.1. Génération des ondes térahertz 21

1.2.2. Détection des ondes térahertz 28

CHAPITRE 2. SPECTROMETRE TERAHERTZ DANS LE DOMAINE TEMPOREL 31

2.1. SPECTROSCOPIE DANS LE DOMAINE TEMPOREL 31

2.1.1. Spectromètre térahertz 32

2.1.2. Caractérisation du faisceau térahertz 37

2.1.3. Acquisition et traitement de données 41

2.2. SPECTROSCOPIE DES POLYMERES 44

2.2.1. Polymères à basse absorption 45

2.2.2. PDMS 47

2.3. SPECTROSCOPIE DE L'EAU ET DES SOLUTIONS IONIQUES AQUEUSES 53

2.3.1. Procédure expérimentale 54

2.3.2. Modèle de Debye 56

2.3.3. Effets de concentration 62

2.3.4. Simulation numérique par dynamique moléculaire 64

2.4. SPECTROSCOPIE DES PLASMONS-POLARITONS DE SURFACE 69

2.4.1. Transmission électromagnétique extraordinaire 69

2.4.2. Plasmons-polaritons de surface 71

2.4.3. Modèle de Fano 77

2.4.4. Pavage de Penrose 82

2.4.5. Effet de l'épaisseur ... *84*

CHAPITRE 3. MICROSCOPE TERAHERTZ DE CHAMP PROCHE ... 89

3.1. IMAGERIE PAR CONTRASTE IONIQUE ... 89

3.2. CHAMP PROCHE. ... 90

3.2.1. Microscopie de champ proche. ... *91*

3.2.2. Transmission d'une ouverture circulaire isolée. ... *91*

3.2.3. Simulation numérique par éléments finis. ... *93*

3.3. MICROSCOPE TERAHERTZ. ... 95

3.4. RESULTATS PRELIMINAIRES. ... 97

3.4.1. Développement d'un embryon de drosophile. ... *97*

3.4.2. Détection du potentiel d'action ... *101*

CONCLUSION ET PERSPECTIVES ... 105

ANNEXES ... 107

1. PROTOCOLE D'EXTRACTION DU NERF SCIATIQUE DE GRENOUILLE ... 107

2. ARTICLES PUBLIES DANS LES REVUES A COMITE DE LECTURE ... 108

BIBLIOGRAPHIE ... 137

Introduction

1. Présentation générale

Le présent manuscrit résume le travail que j'ai effectué au sein du Laboratoire d'Optique et Biosciences, sous la direction de Guilhem Gallot. De nombreuses thématiques de ce laboratoire s'articulent autour de l'interface physique – biologie et contribuent notamment à l'application des méthodes optiques de pointe à l'étude des phénomènes biophysiques.

Le pôle térahertz est consacré au développement des outils de travail dans la gamme électromagnétique située entre l'infrarouge lointain et les micro-ondes, correspondant à des longueurs d'onde comprises entre 50 μm et 3 mm (la bande de fréquences s'étend de 100 GHz à 6 THz). Cette zone spectrale est à l'heure actuelle insuffisamment exploitée du fait que les techniques de génération et de détection des ondes térahertz soient encore délicates à mettre en place [Coutaz, 2008].

Ce sont essentiellement ces difficultés techniques qui distinguent la gamme térahertz de l'infrarouge lointain, largement couvert par la spectroscopie à transformée de Fourier développée à partir des années 1950 [Griffiths & de Haseth, 1986; Grigor'ev *et al.*, 2004]. Le premier article sur le rayonnement térahertz mentionné séparément de l'infrarouge lointain est paru en 1988 [Smith *et al.*, 1988]. Le développement des térahertz à partir du début des années 1980 suit celui des lasers femtosecondes, une composante indispensable des dispositifs térahertz aujourd'hui. En 1996, le terme des rayons T (par analogie aux rayons X) a été proposé dans le cadre des applications à l'imagerie [Mittleman *et al.*, 1996]. Aujourd'hui les ondes térahertz commencent à sortir du monde du laboratoire pour trouver des applications dans la vie de tous les jours, comme les chaînes de contrôle qualité dans les usines ou les portiques de sécurité dans les aéroports. Plusieurs entreprises (*Picometrix*, *Teraview*, *Nikon Tochigi*, *GigaOptics*, *Kwele*) commercialisent des systèmes de spectrométrie térahertz.

L'avantage indéniable des ondes térahertz est de pouvoir traverser des matériaux opaques dans d'autres domaines spectraux comme le visible : le bois, les vêtements, les plastiques, le papier, le plâtre, certains semiconducteurs sont ainsi plus ou moins transparents en térahertz [Bjarnason *et al.*, 2004]. L'application directe de ces propriétés est la mise au point des systèmes d'inspection d'individus : les recherches sont notamment dirigées vers la détection des drogues, des explosifs ou des gaz [Federici *et al.*, 2005]. Des applications dans le contrôle de qualité et la maintenance préventive dans les industries agroalimentaire

[Jordens & Koch, 2008], automobile [Loffler *et al.*, 2004; Yasui *et al.*, 2005], sidérurgique [Hasegawa, 2004], électronique [Mittleman *et al.*, 1997; Kiwa *et al.*, 2003], pharmaceutique [Strachan *et al.*, 2005], aéronautique [Madaras *et al.*, 2008], du BTP [Piesiewicz *et al.*, 2005] et dans le domaine environnemental (détection des polluants) [Hindle *et al.*, 2008] ont été également étudiées. Dans le domaine médical, l'imagerie térahertz a permis de visualiser des tumeurs de la peau [Sudworth *et al.*, 2003] ou identifier des caries [Zinov'ev *et al.*, 2003].

Comparées à la communication optique, les ondes térahertz présentent l'avantage de pouvoir se propager à travers de nombreuses parois non-métalliques. Une comparaison avec les systèmes de communications par *WiFi* ou *BlueTooth* montre qu'il serait possible d'augmenter le débit par l'utilisation d'une fréquence plus élevée : une forte atténuation des térahertz par les vapeurs d'eau présentes dans l'atmosphère empêche la détection à distance et assure la confidentialité des communications [Hirata *et al.*, 2006].

2. Synopsis

Le premier chapitre du présent manuscrit (cf. figure 1) est consacré à la production des impulsions ultrabrèves dans l'infrarouge et à leur caractérisation, notamment à l'aide des techniques d'autocorrélation. Nous présenterons ensuite les moyens de conversion du rayonnement infrarouge en térahertz, en particulier, les antennes photoconductrices.

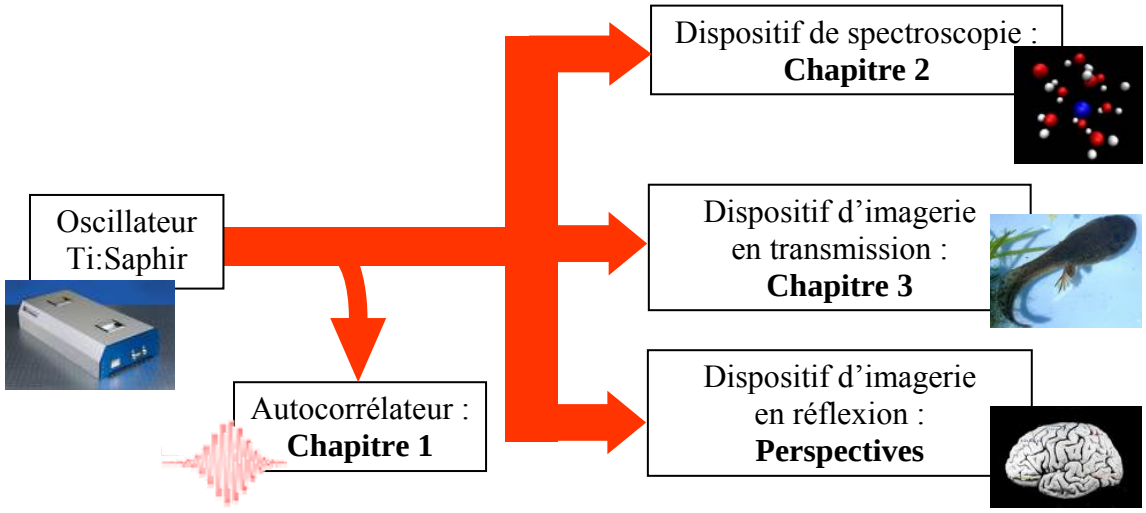


Figure 1

Bloc-schéma de la salle d'expériences et de la structure de la thèse.

Le groupe d'imagerie et spectroscopie térahertz dispose de plusieurs dispositifs expérimentaux analogues, chacun conçu de façon à servir à une famille d'applications particulière. Le premier, destiné à la spectroscopie dans le domaine temporel et décrit dans le deuxième chapitre, permet de caractériser de nombreux systèmes plus ou moins homogènes du point de vue spectroscopique, c'est-à-dire d'obtenir la permittivité complexe du matériau et sa dépendance spectrale. Le deuxième chapitre du manuscrit sera également consacré à l'étude de polymères et des solutions ioniques à l'aide de ce spectromètre térahertz.

Le deuxième dispositif (et le troisième chapitre) est dédié au développement de nouvelles techniques d'imagerie térahertz en champ proche avec ouverture. En effet, un contraste fourni par la différence d'absorption des solutions ioniques permet d'étudier des systèmes biologiques de façon non-invasive. Les premiers résultats concernant notamment un embryon de drosophile seront montrés.

Le lien entre ces deux thématiques est fait dans la dernière partie du deuxième chapitre, consacré aux plasmons de surfaces, des ondes électromagnétiques à la surface de métaux, qui, dans certaines conditions, permettent d'exalter la transmission à travers des ouvertures de taille inférieure à la longueur d'onde. Alors que des études spectroscopiques ont permis de comprendre certaines propriétés fondamentales de ces ondes surfaciques dont l'origine exacte est encore un sujet de discussion, le contraste en champ proche pourra être amélioré grâce à l'utilisation des ouvertures profilées permettant l'excitation de plasmons-polaritons.

Enfin, un troisième dispositif est en cours de montage. Une configuration permettant le travail en réflexion a été adoptée cette fois-ci. Ceci donnera accès à des systèmes d'épaisseur plus importante, l'absorption des rayons térahertz par l'eau n'étant plus un facteur limitant. Par exemple, l'utilisation d'une sonde de champ proche de type pointe permettra d'effectuer une imagerie *in vivo* des systèmes biologiques de large taille.

En conclusion, quelques perspectives de développements futurs seront données.

Chapitre 1. Impulsions subpicosecondes : du visible au térahertz

Dans ce premier chapitre seront d'abord présentées les techniques de génération et de caractérisation des impulsions femtosecondes dans le visible et l'infrarouge proche. Ensuite nous discuterons des différentes méthodes de conversion de ce rayonnement dans les ondes térahertz, en s'attardant notamment sur les effets de photoconductivité, la base de fonctionnement des antennes dans le groupe térahertz de notre laboratoire.

Ce qui suit sert d'introduction à la manipulation d'un outil de travail, dont nous verrons des applications dans les chapitres subséquents.

1.1. Lasers à verrouillage de modes

Depuis une vingtaine d'années, la génération, la propagation et la détection des impulsions électromagnétiques ultrabrèves est un des sujets de recherche les plus importants dans les domaines d'optique et d'électronique, qui a conduit à une compréhension scientifique des phénomènes ultrarapides et à une variété d'applications.

Cette partie du manuscrit traitera du développement des techniques de production des impulsions femtosecondes. Sur l'exemple du laser du groupe, nous montrerons un moyen relativement simple de caractérisation de l'impulsion.

1.1.1. Fonctionnement des lasers à verrouillage de modes

Depuis la mise au point des premiers lasers, la durée des impulsions qu'il est possible de créer s'est réduite de façon continue (figure 1.1). En 1974, Ippen et Shank réalisent le premier laser émettant des impulsions plus courtes qu'une picoseconde [Ippen & Shank, 1974]. Ensuite, par les techniques de compression inspirées de celles du radar, Shank et son équipe obtiennent en 1982 une impulsion de 30 fs de durée [Shank *et al.*, 1982]. Ils ont été dépassés en 1984 par Ippen et ses collaborateurs qui eux sont parvenus à 16 fs [Fujimoto *et al.*, 1984], puis par Halbout et Grischkowsky avec 12 fs [Halbout & Grischkowsky, 1984] ; l'équipe de Shank a réussi à générer en 1987 des impulsions de 6 fs [Fork *et al.*, 1987]. Finalement, la limite de 4.5 fs a été atteint en 1997 par le groupe de Krausz [Nisoli *et al.*, 1997]. Le raccourcissement de la durée d'impulsion nécessitait ensuite la recherche d'une méthode radicalement différente : aujourd'hui, la technique de génération d'harmoniques supérieures

(*high-order harmonic generation*, *HHG*), proposée en 1999 [Papadogiannis *et al.*, 1999], a permis d'atteindre en 2006 130 as dans le domaine ultraviolet [Sansone *et al.*, 2006].

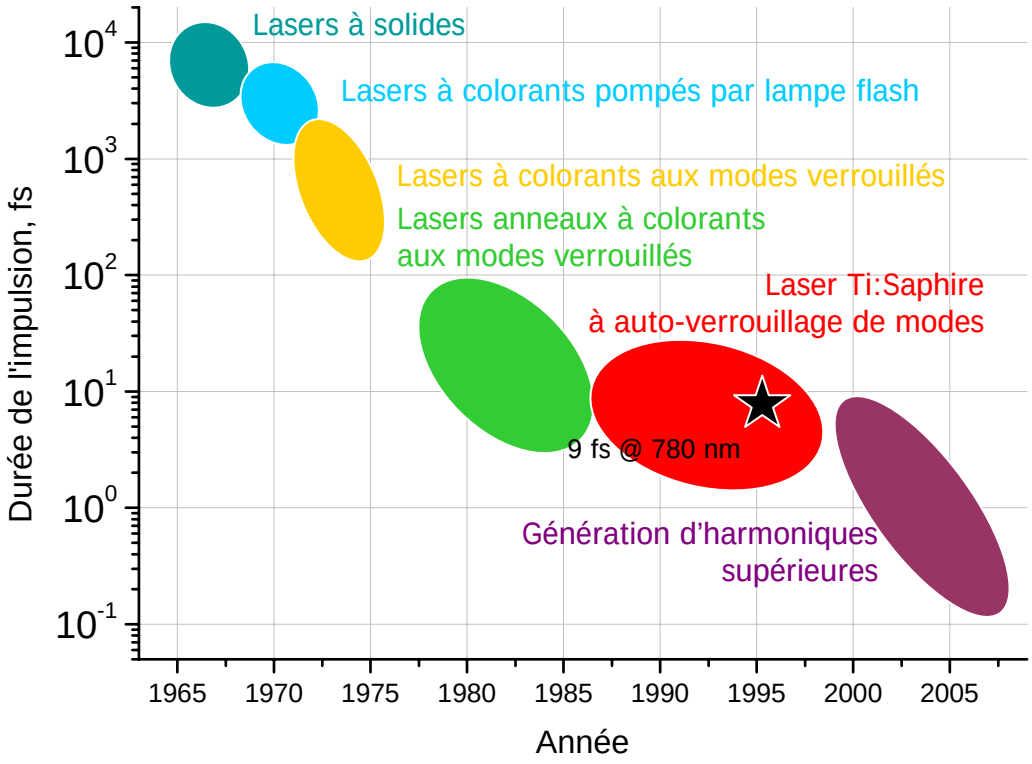


Figure 1.1

*Historique du développement des lasers à impulsions ultrabrèves. Nous voyons que la durée des impulsions décroît exponentiellement au cours des années. L'étoile correspond au laser utilisé pour ce travail de thèse (*Synergy*, produit par* Femtolasers*).*

Les premières sources lasers subpicosecondes étaient basées sur des oscillateurs à colorants [Dienes *et al.*, 1971]. L'un des inconvénients de ces systèmes réside dans leur longueur d'onde d'émission fixe qui correspond à un compromis entre la courbe d'absorption de l'absorbant saturable et la courbe d'émission du colorant : l'accès à d'autres domaines spectraux n'est alors possible qu'après amplification de la lumière et génération d'un continuum spectral, limitant la stabilité et la cadence de répétition et donc le rapport signal sur bruit (pour plus de détails cf. [Hirlimann, 2005]).

La recherche dans le domaine des impulsions courtes s'est ensuite orientée vers les oscillateurs à milieu amplificateur solide, à la fois pour accéder à d'autres domaines spectraux et pour obtenir une plus grande fiabilité et un fonctionnement plus facile ; en particulier, le

cristal de saphir dopé au titane ($Ti:Al_2O_3$) a trouvé une large utilisation dans des lasers commerciaux en tant que milieu amplificateur d'une cavité laser [Hirlimann, 2005].

Le premier laser à saphir dopé au titane a été réalisé en mode pulsé par Moulton en 1986 [Moulton, 1986]. La principale caractéristique de ce cristal réside dans la grande largeur de son spectre de fluorescence qui couvre un domaine compris environ entre 660 nm et 1100 nm, ce qui permet de produire aujourd'hui des lasers femtosecondes accordables en longueur d'onde sur un large domaine spectral. Le matériau laser est constitué d'une matrice de saphir (Al_2O_3) dans laquelle certains ions aluminium Al^{3+} ont été remplacés par des ions titane Ti^{3+} : ce sont les niveaux d'énergie de l'ion titane soumis au champ cristallin du saphir qui contribuent à l'émission laser [Moulton, 1986].

Dans un premier temps ce matériau a été essentiellement utilisé dans des cavités fonctionnant en continu. Différentes techniques ont ensuite été envisagées afin d'atteindre le régime pulsé : verrouillage de mode à impulsion additionnelle (*additive pulse mode-locking*, *APM*) [Ippen *et al.*, 1989], verrouillage de mode actif (à base de cellule acousto-optique) [Curley & Ferguson, 1991] ou passif (utilisant un absorbant saturable) [Sarukura *et al.*, 1990] et enfin l'autoverrouillage des modes ou le verrouillage par lentille de Kerr (*Kerr-lens mode-locking*, *KLM*) basé sur le phénomène d'auto-focalisation dans le barreau de titane-saphir (effet de Kerr) (cf. un exposé détaillé dans [Ducasse *et al.*, 2005]).

La source commerciale *Synergy* de *Femtolasers* (Autriche) dont dispose le groupe d'imagerie et spectroscopie térahertz est un oscillateur titane-saphir (Ti:Saphir) de 82 MHz de taux de répétition pompé par un laser Nd:Vanadate ($Nd:YVO_4$) à doublage de fréquence (*Verdi*, produit par *Coherent*, Etats-Unis) lui-même pompé par diode laser et qui fournit un faisceau vert continue à 532 nm (7.66 W). La puissance délivrée par l'oscillateur en mode pulsé (mesurée à l'aide d'un wattmètre *Melles Griot*, Etats-Unis) est de 750 mW environ.

Les impulsions brèves possédant un spectre d'une largeur suffisante pour qu'on ne puisse plus négliger les variations de la vitesse de groupe lors de la propagation dans un milieu amplificateur, la cavité de l'oscillateur inclut des miroirs diélectriques chirpés multicouches, qui permettent le contrôle de la dispersion de vitesse de groupe (*group velocity dispersion*, *GVD*), et des miroirs $\lambda/4$ de basse dispersion, qui servent au couplage du faisceau de pompe et de l'impulsion à modes verrouillés [Stingl *et al.*, 1995]. Un échantillon fin de cristal de titane-saphir permet d'obtenir des impulsions en dessous de 10 fs. Les miroirs chirpés remplacent une ligne symétrique de quatre prismes qui présente une dispersion négative et qui est utilisée sur d'autres type d'oscillateurs Ti:Saphir (par exemple, *Tsunami* de *Spectra-Physics*).

Une paire de miroirs chirpés (produits par *Femtolasers*, Autriche) est rajoutée en sortie du laser pour compenser la dispersion éventuelle du faisceau introduite par les éléments optiques tels que des lames séparatrices et des lentilles servant à amener l'impulsion infrarouge aux dispositifs térahertz. A chaque réflexion du miroir chirpé une dispersion négative de 30 fs^2 est rajoutée ; le système est aligné de façon à ce que le faisceau laser effectue trois allers-retours entre les miroirs chirpés.

L'allongement de la durée d'une impulsion laser gaussienne de durée initiale τ_{p0} traversant un milieu d'épaisseur z et de dispersion de vitesse de groupe k'' est donné par [Diels & Rudolph, 1996]

$$\tau_p(z) = \tau_{p0}\sqrt{1+\left(\frac{4|k''|z\ln 2}{\tau_{p0}^2}\right)^2} \ .$$

La GVD de la silice fondue étant k'' = 36.2 fs^2/mm à 800 nm, les miroirs chirpés permettent potentiellement de compenser 5 mm de ce matériau.

L'utilisation des techniques non-linéaires permet d'élargir la zone de fonctionnement des lasers femtosecondes aux domaines non couverts par ses courbes de fluorescence et de générer des impulsions ultrabrèves à la fréquence ajustable dans l'infrarouge moyen [Gale *et al.*, 1997] ou lointain, comme nous le verrons dans la suite de l'exposé.

1.1.2. Caractérisation de l'impulsion laser*

Pour caractériser l'impulsion laser en sortie de la cavité nous avons mis en œuvre un interféromètre de Michelson schématisé sur la figure 1.2 (pour une revue de différentes méthodes « diagnostiques » cf. par exemple [Diels & Rudolph, 1996]). Il comporte deux lames séparatrices (R = 50%) identiques, l'une étant utilisée pour la séparation des faisceaux et l'autre pour la recombinaison. Elles sont orientées de manière opposée pour minimiser la dispersion introduite dans les faisceaux circulant dans les deux bras de l'interféromètre : chaque faisceau n'est transmis qu'une seule fois par l'une de ces lames. Une paire de miroirs de renvoi est montée sur une platine piézoélectrique (*Mad City Labs*, Etats-Unis) pilotée par une tension extérieure et permettant un déplacement de 250 µm ce qui correspond à une

* Nous remercions Monsieur Manuel Joffre, membre du Laboratoire d'Optique et Biosciences, d'avoir apporté son aide et ses compétences à la réalisation de l'autocorrélateur présenté dans cette partie.

résolution spectrale de 1.3 nm. Après la recombinaison les faisceaux sont envoyés sur une photodiode à un photon.

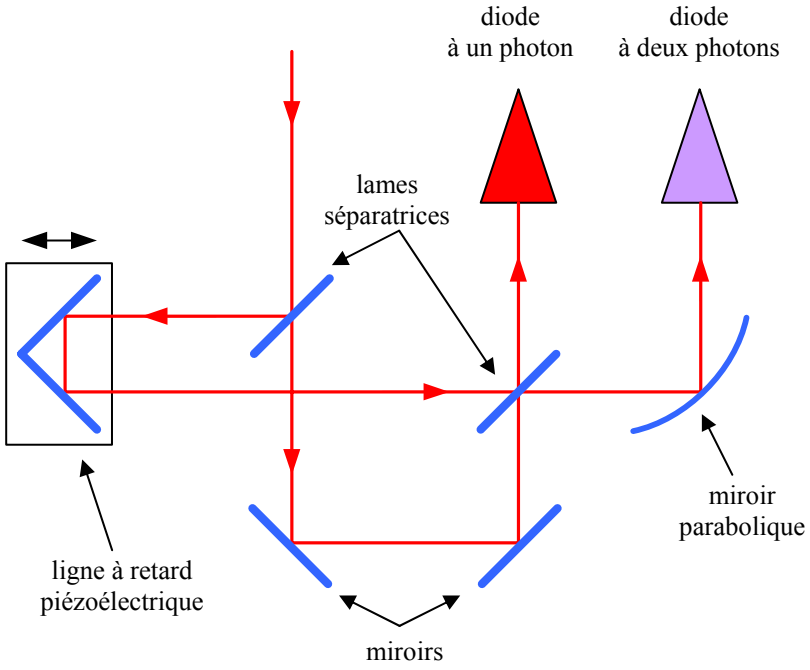


Figure 1.2

Schéma de l'autocorrélateur d'intensité.

Le principe décrit est celui d'un spectromètre par transformée de Fourier : lorsque l'on enregistre l'intensité lumineuse à la sortie de l'interféromètre en fonction du délai τ, le signal est proportionnel à l'autocorrélation interférométrique du premier ordre du champ électrique complexe *E(t)*

$$S_1(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| E(t) + E(t-\tau) \right|^2 dt \, .$$

En introduisant l'intensité $I(t) \equiv \left| E(t) \right|^2$ en fonction du temps et l'intensité totale $I \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} I(t) dt$, nous pouvons écrire ce signal comme

$$S_1(\tau) = 2I + \int_{-\infty}^{+\infty} \left[E(t) E^*(t-\tau) + c.c. \right] dt \, .$$

La transformée de Fourier de $S_1(\tau)$ est alors la somme de trois composantes aux fréquences 0, $\pm\omega$. La composante centrée à $+\omega$ représente l'intensité spectrale du champ à caractériser.

Pour mesurer la durée de l'impulsion, nous enregistrons également l'autocorrélation du second ordre du champ électrique en rajoutant, suivant [Ranka *et al.*, 1997], une photodiode à deux photons (ce qui permet de s'affranchir du cristal doubleur et du filtre éliminant l'onde fondamentale utilisés classiquement) dans le deuxième bras de sortie de l'interféromètre décrit plus haut. Il s'agit d'une diode GaAsP (fournie par *Hamamatsu*, Japon), dont la largeur spectrale de réponse linéaire s'étend de 300 à 680 nm permettant ainsi une réponse de seconde harmonique dans la zone de 680 à 1360 nm.

Le champ mesuré par le détecteur est ainsi proportionnel à l'autocorrélation du second ordre du champ électrique qui s'écrit :

$$S_2(\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left| E(t) + E(t-\tau) \right|^4 dt$$

ou

$$\begin{aligned} S_2(\tau) = {} & 2\int_{-\infty}^{+\infty} I^2(t)dt + 4\int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t-\tau)dt \\ & + 2\int_{-\infty}^{+\infty} \left[I(t) + I(t-\tau) \right] \left[E(t)E^*(t-\tau) + c.c. \right] dt \\ & + \int_{-\infty}^{+\infty} \left[E^2(t)E^{*2}(t-\tau) + c.c. \right] dt \end{aligned}$$

Ainsi, la transformée de Fourier de ce signal possède cinq composantes, centrées aux fréquences 0, $\pm\omega$ et $\pm 2\omega$. Nous pouvons ensuite isoler le terme centré autour de la fréquence nulle et en effectuant une transformée de Fourier inverse obtenir l'autocorrélation de l'intensité $\int_{-\infty}^{+\infty} I(t)I(t-\tau)dt$. Pour en déduire la durée de l'impulsion, il faut supposer que l'allure temporelle du faisceau est connue (par exemple, que le faisceau est gaussien ou en sécante hyperbolique carrée). Dans le cas d'un faisceau gaussien en $\exp\left[-2\ln 2\left(t/\tau_p\right)^2\right]$, la largeur à mi-hauteur de l'autocorrélation d'intensité τ_{AC} et la largeur à mi-hauteur de l'impulsion τ_p sont liées par la relation $\tau_{AC}/\tau_p = \sqrt{2}$ [Diels & Rudolph, 1996] .

Remarquons que pour extraire l'autocorrélation d'intensité, on pourrait utiliser une méthode optique plutôt que numérique : on peut réaliser un accord de phase non-colinéaire entre les faisceaux issus des deux voies d'autocorrélateur. On sélectionne ensuite le faisceau

qui se propage sur la diagonale des deux faisceaux de pompe : il est centré autour de la fréquence nulle et son intensité et directement proportionnel à l'autocorrélation.

Il faut noter que la position de l'élément piézoélectrique n'étant pas contrôlée avec une précision interférométrique, un laser de référence devrait être employé pour mesurer la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre.

Les mesures ont été automatisées à l'aide du langage *LabVIEW*. Le programme *Spider* (dont l'interface est présentée sur la figure 1.3) permet de suivre la durée de l'impulsion et la largeur de spectre du laser en continu. En pratique nous employons un miroir à bascule qui permet de contrôler l'impulsion laser avant et après l'expérience térahertz. Un suivi supplémentaire en continu est effectué à l'aide d'un spectromètre à fibre mesurant une partie de signal diffusée. La durée de l'impulsion, à condition du bon alignement de la cavité, reste en dessous de 10 fs, et la largeur spectrale varie entre 90 nm et 100 nm ; toutefois, il faut faire attention à ce dernier chiffre parce qu'une petite partie du spectre aux grandes longueurs d'onde est coupée par la diode à deux photons.

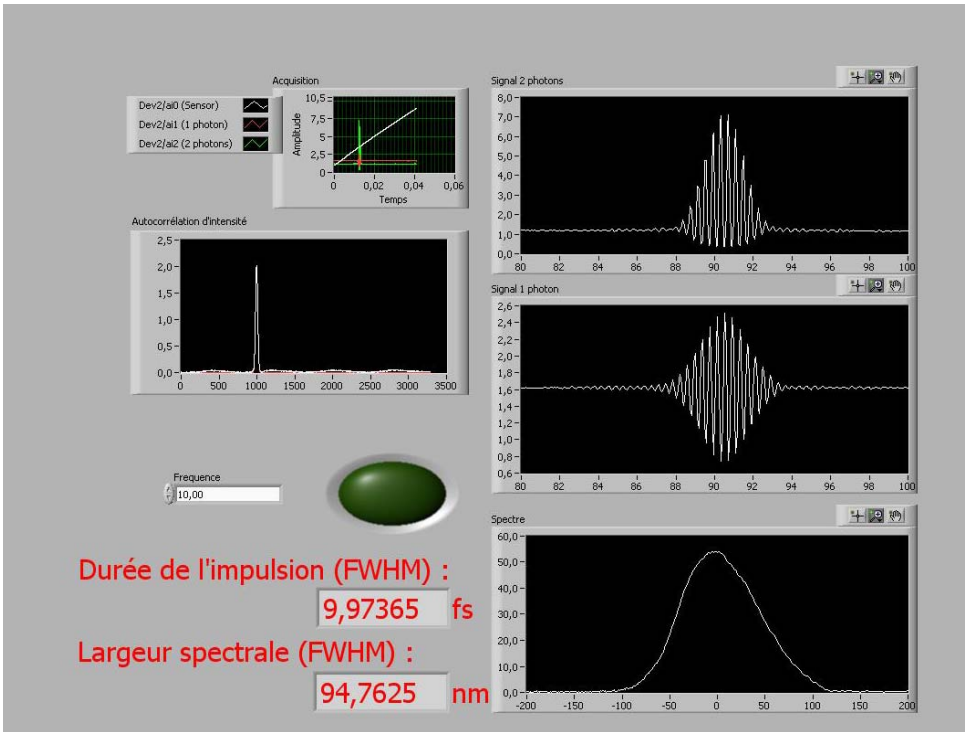


Figure 1.3

Impression d'écran du programme Spider *qui permet de caractériser l'impulsion laser.*

1.2. Manipulation du rayonnement térahertz

Le domaine des ondes térahertz se situant entre l'infrarouge et les micro-ondes, à la frontière de l'optique et de la radioélectricité, les sources térahertz s'inspirent de celles des deux branches de la physique. Cependant, leur efficacité diminue ici très fortement : cela mène à l'apparition du « fossé térahertz » (*terahertz gap* ; cf. figure 1.4).

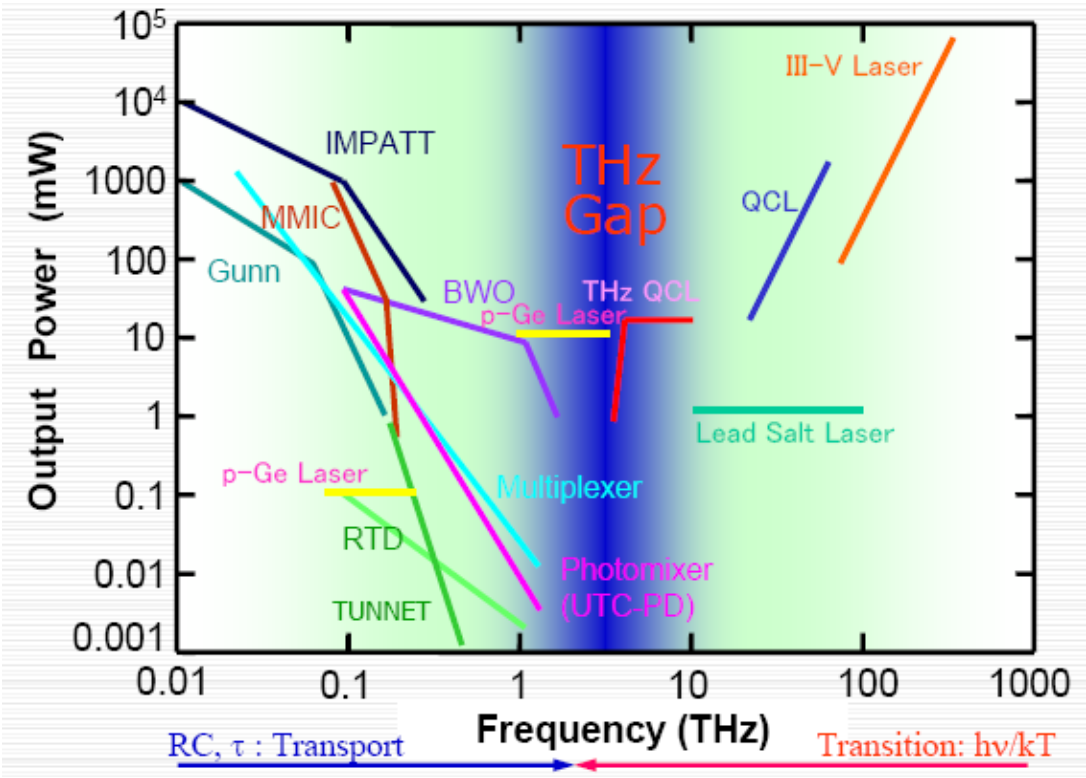


Figure 1.4

Le fossé térahertz (d'après un document du Terahertz Technology Trend Investigation Committee *(Japon) reproduit par [Otsuji et al., 2006]).*

Cette partie comporte une revue de différentes méthodes de génération et de détection du rayonnement térahertz. Après un bref aperçu des sources continues nous nous attarderons plus longtemps sur les sources large bande avant de passer aux détecteurs, cohérents et incohérents.

1.2.1. Génération des ondes térahertz

Venant du monde des hyperfréquences, les diodes électroniques sont basées sur un effet de résistance différentielle négative [Shockley, 1949]. Leur puissance varie comme l'inverse de la fréquence à la puissance 2 ou 3 et donc chute fortement lorsque l'on atteint le domaine térahertz. Les diodes basées sur l'effet Gunn [Gunn, 1963] délivrent une puissance de l'ordre de quelques centaines de microwatt [Eisele, 2009], les diodes à effet tunnel résonnantes (*resonant tunneling diodes*, *RTD*) 23 µW à 342 GHz et 0.6 µW à 1.02 THz [Orihashi *et al.*, 2005]. Des études théoriques ont également montrées l'intérêt des diodes IMPATT (*impact avalanche and transit time diodes*) pouvant atteindre 2.5 W autour de 1.45 THz [Mukherjee *et al.*, 2007].

Un autre type de sources électroniques se base sur l'effet Smith–Purcell : lorsqu'un faisceau électronique se propage à la vitesse v à la surface d'un réseau de diffraction métallique de période d, il rayonne une onde électromagnétique de fréquence $\nu_0 = \frac{v}{d}$ [Smith & Purcell, 1953]. Cet effet est utilisé dans les tubes à ondes contra-progressives (*backward wave oscillator*, *BWO*) qui délivrent jusqu'à quelques centaines de milliwatt [Gompf *et al.*, 2005]. Les lasers à électrons libres (*free-electron laser*, *FEL*) où un faisceau d'électrons provient d'un accélérateur de particules peuvent couvrir toute la gamme térahertz et atteindre une puissance de 400 W comme c'est le cas au *NovoFEL* à Novossibirsk [Kulipanov *et al.*, 2008]. Une autre technique électronique consiste à utiliser des lignes de propagation hyperfréquence non-linéaires [Rodwell *et al.*, 1991].

Du côté de l'optique infrarouge, l'utilisation des lasers moléculaires mettant en jeu des transitions rovibrationnelles des molécules de méthanol, de l'acide formique etc. permet d'atteindre plusieurs centaines de mW [Margules & Constantin, 2003].

Les sources optoélectroniques continues fonctionnent sur le principe de battement de fréquence [McIntosh *et al.*, 1995]. Un composant non-linéaire (un semiconducteur, cf. plus bas, ou un cristal non-linéaire) est éclairé par deux faisceaux lasers continus (dont un est accordable) de fréquences optiques proches de telle façon que la différence de fréquences appartient au domaine térahertz : cette technique porte le nom de photomélange (*photomixing* ; pour plus de détails cf. [Duffy *et al.*, 2003]). Les meilleures performances ont été montrées par les photodiodes à transport unipolaire (*uni-travelling-carrier photodiode*, *UTC-PD*) utilisées comme éléments non-linéaires : des puissances de l'ordre d'un milliwatt ont été générées à la fréquence 0.34 THz [Banik *et al.*, 2008].

Récemment un progrès considérable a été fait dans la création des sources de la radiation térahertz cohérente à l'état solide : on attend avec impatience la réalisation du laser térahertz [Lee & Wanke, 2007]. La voie la plus prometteuse semble être celle des lasers à cascade quantique (*quantum cascade laser*, *QCL*), qui sont constitués d'un arrangement de multiples puits quantiques déposés sur un substrat et polarisés par une source de tension : les électrons passent d'un puits à un autre par effet tunnel et émettent un photon térahertz en revenant à l'état fondamental. La longueur d'onde du rayonnement émis est contrôlée par la géométrie de la structure (cf. une revue récente [Belkin *et al.*, 2009]). La nécessité de garder une population inversée des niveaux quantiques oblige à travailler à de basses températures. Aujourd'hui, les lasers à cascade quantiques les plus performants réalisés par le groupe de Capasso fonctionnent à moins d'un microwatt à la fréquence de 3 THz à la température de 178 K [Belkin *et al.*, 2008].

Historiquement, le premier article sur la génération du rayonnement large bande dans le domaine térahertz date de 1924 quand A. Glagolewa-Arkadiewa de l'Université de Moscou a proposé de remplacer les sources de type corps noirs (une lampe de mercure) par un « radiateur pâteux » (*массовый излучатель*), un jeu d'oscillateurs hertziens [Glagolewa-Arkadiewa, 1924; Глаголева-Аркадьева, 1924]. Un mélange des limailles de laiton et d'aluminium dans de l'huile minérale constamment agité forme une « substance vibratoire » ; la tension appliquée provoque des décharges à travers ce milieu qui émet alors des ondes électromagnétiques de la longueur dépendant de la taille des grumeaux métalliques (typiquement, entre 0.01 et 3.6 THz). L'auteur a ainsi été la première à combler le « fossé térahertz » existant entre les ondes thermiques de Rubens [Rubens & von Baeyer, 1911] et les ondes ultrahertziennes de Nickols – Tear [Nichols & Tear, 1923].

A l'heure actuelle, il existe deux techniques principales de génération, ainsi que de détection, du rayonnement térahertz de large bande. La première est basée sur les photo-interrupteurs semiconducteurs, alors que l'autre utilise des effets électrooptiques (pour plus de détails cf. [Kono *et al.*, 2005]).

Le principe de fonctionnement des photo-interrupteurs est le suivant. Une impulsion laser infrarouge arrive sur un échantillon mince du matériau semiconducteur dont la bande interdite est plus étroite que l'énergie du rayonnement utilisé (figure 1.5). Les photons créent des paires électron – trou et ces derniers sont accélérés par une tension continue appliquée aux bornes de deux lignes métalliques déposées sur la surface du semiconducteur. Ainsi, le

courant total généré $j^{(e)}(t)$ est donné par la convolution du champ d'excitation $E_{IR}^{(e)}(t)$ et du flux des porteurs de charge :

$$j^{(e)}(t) = E_{IR}^{(e)}(t) \otimes \left[en^{(e)}(t) v^{(e)}(t) \right],$$

où e est la charge, $n^{(e)}(t)$ la densité des porteurs de charge que l'on peut modéliser avec deux paramètres (une densité initiale $n_0^{(e)}$ et un temps de vie $\tau^{(e)}$) comme

$$n^{(e)}(t) = n_0^{(e)} \exp(-t / \tau^{(e)}),$$

$v^{(e)}(t)$ la vitesse des porteurs de charge donnée, dans le cadre du modèle de Drude, par [Drude, 1900]

$$v^{(e)}(t) = \frac{eE_{DC}\tau_c^{(e)}}{m} \left[1 - \exp(-t / \tau_c^{(e)}) \right],$$

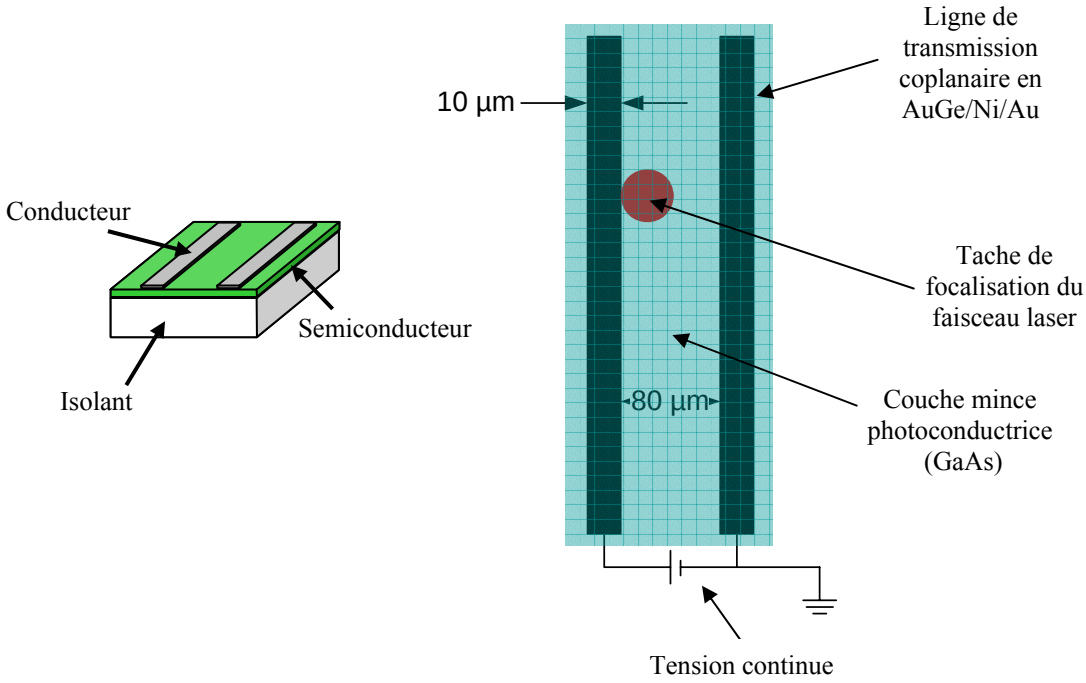


Figure 1.5

Vue en 3D et schéma de l'antenne d'émission térahertz.

E_{DC} l'intensité du champ constant appliqué, $\tau_c^{(e)}$ le temps moyen de collision. Le coefficient de proportionnalité entre le champ électrique et la vitesse $\mu = \frac{e\tau_c^{(e)}}{m}$ porte le nom de mobilité. Le champ électromagnétique rayonné $E_{THz}(t)$ est proportionnel à la dérivée du courant :

$$E_{THz}(t) \propto \frac{dj(t)}{dt}.$$

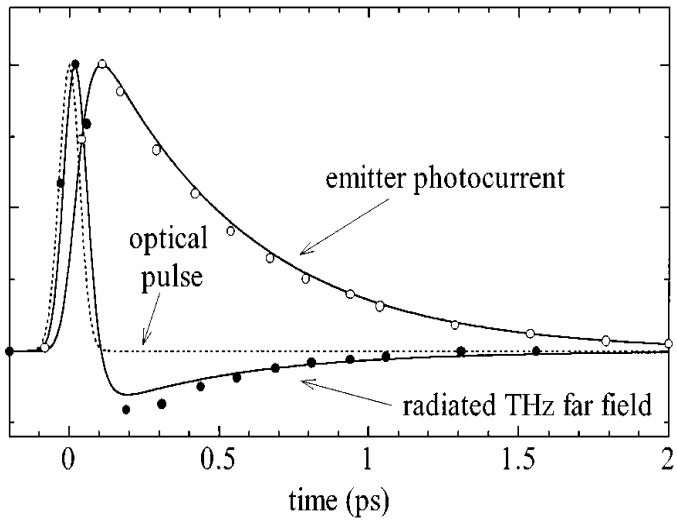


Figure 1.6

Impulsions optique et térahertz (d'après [Duvillaret et al., 2001]).

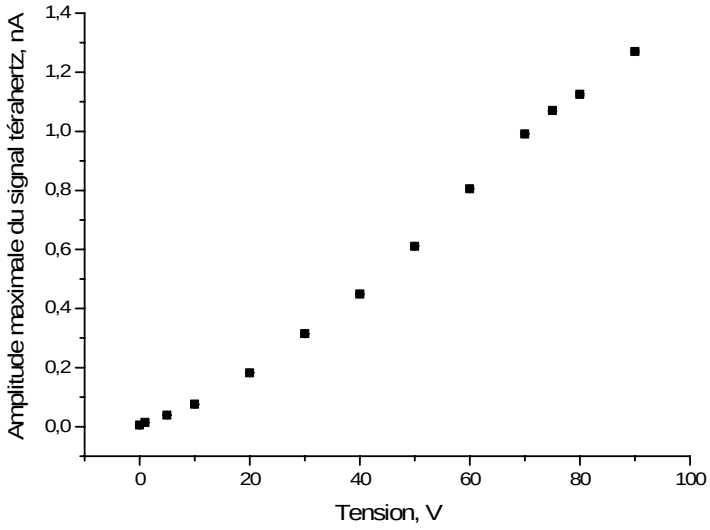


Figure 1.7

Amplitude du signal térahertz en fonction de la tension continue appliquée.

Les simulations effectuées par [Duvillaret *et al.*, 2001] confirment cette modélisation en reproduisant le signal généré expérimentalement (figure 1.6). De plus, nous avons pu facilement vérifier la proportionnalité entre la tension continue appliquée à l'antenne émettrice et le signal térahertz (figure 1.7).

La fabrication des antennes térahertz photoconductrices demande un certain savoir-faire en termes de fabrication des matériaux semiconducteurs à des caractéristiques bien contrôlées. La recherche du matériau le plus adapté avait commencé dans les années 1970 quand le silicium à haute résistivité, connu du rayonnement infrarouge lointain, a été utilisé par Auston [Auston, 1975]. Ensuite, d'autres semiconducteurs et d'autres méthodes de fabrication ont été essayés afin de trouver un équilibre entre le temps de vie des porteurs de charge le plus court possible et leur mobilité la plus grande, notamment, l'arséniure de gallium semi-isolant dopé au chrome [Lee, 1977], le silicium amorphe sur silice fondue [Auston *et al.*, 1980], le silicium endommagé par radiation sur saphir (*radiation-damaged silicon-on-sapphire*, *RD-SOS*) [Smith *et al.*, 1981], l'arséniure de gallium (GaAs) dite de basse température (*low-temperature GaAs*, *LT-GaAs*) [Smith *et al.*, 1988]. Concrètement, ce dernier représente une couche de 1.5 μm de GaAs sur un substrat de GaAs semi-isolant épitaxié à une température plus basse que celle utilisée pour la croissance de GaAs monocristallin et recuit sous l'atmosphère enrichie en arsenic. Le SOS est une couche de silicium de 1 μm environ sur un substrat en saphir ayant été bombardé par des atomes d'argon, d'oxygène ou de silicium. Dans tous les cas, la destruction d'une structure cristalline idéale et l'introduction d'imperfections servent à contrôler la concentration et la mobilité des porteurs de charge.

Matériau	Largeur de la bande interdite, eV	Temps de vie des porteurs de charge, ps	Mobilité des porteurs de charge, $cm^2/V \cdot s$
LT-GaAs	1.42	0.3	150
RD-SOS	1.12	0.6	30
SI-GaAs	1.42	36	5000

Tableau 1.1

Tableau comparatif des matériaux pour les interrupteurs photoactivables (d'après [Tani et al., 1997; Liu et al., 2003; Sakai & Tani, 2005]).

Un matériau optoélectronique idéal devrait posséder le temps de vie des porteurs de charge le plus court possible et la mobilité la plus grande possible : un tableau comparatif résume les caractéristiques des matériaux de base pour les interrupteurs semiconducteurs les plus utilisés (tableau 1.1) . Ces dernières années, un nouveau semiconducteur, InGaAs, a également commencé à montrer des performances très prometteuses [Brown *et al.*, 2005]. Il faut noter que ce sont les mêmes matériaux qui sont utilisés également pour la génération du rayonnement térahertz en continu par la méthode de photomélange [Brown *et al.*, 1993].

Il existe également d'autres méthodes de génération des impulsions térahertz, parmi lesquelles l'utilisation de surfaces semiconductrices [Zhang *et al.*, 1990], de puits quantiques [Leo *et al.*, 1991; Planken *et al.*, 1992], de super-réseaux [Waschke *et al.*, 1993], de phonons cohérents [Dekorsy *et al.*, 1995; Tani *et al.*, 1998], de supraconducteurs à haute température [Hangyo *et al.*, 1996], de oscillations dans le plasma [Kersting *et al.*, 1997], de modes cohérents phonons – plasmons [Gu *et al.*, 2000] ou de filaments lasers [D'Amico *et al.*, 2007]. A titre anecdotique, citerons également une démonstration récente de l'émission de radiation térahertz par un ruban adhésif par effet de triboluminiscence [Horvat & Lewis, 2009].

Dans nos dispositifs nous utilisons les antennes photoconductrices en GaAs semi-isolant fabriquées sur la plateforme technologique de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN, Villeneuve d'Ascq) en collaboration avec J.-F. Lampin. En effet, les simulations présentées sur la figure 1.6 ont démontré que la génération de la majeure partie du rayonnement térahertz se fait lors de la phase croissante du courant photo-induit, alors que la décroissance de ce dernier n'y contribuent que faiblement, essentiellement dans l'apparition du pic négatif. La géométrie adoptée pour les émetteurs du rayonnement térahertz, dite de lignes en bande photoconductrices (*photoconductive strip line*), est celle proposée par [Krokel *et al.*, 1989] (figure 1.5). L'antenne consiste en deux lignes de transmission métalliques coplanaires de 10 μm de largeur séparées de 80 μm et déposées par la technique de lithographie sur un substrat de dimension 25×10 mm préparé en arséniure de gallium. Chaque substrat fabriqué comporte six paires de lignes coplanaires, donc six antennes émettrices térahertz.

Le photoconducteur de l'antenne émettrice reliée par la ligne de transmission à une source de tension continue (fournie par *Agilent*) dont la valeur a été fixée à 70 V (ce qui correspond à un champ électrostatique de 9×10^5 V/m environ) sert à générer un courant ultrarapide. Comme cela a été expliqué précédemment, sous l'effet du rayonnement optique (30 mW environ) une charge est générée qui produit une impulsion térahertz. Des mesures de la résistance ohmique de l'antenne permettent de vérifier rapidement son bon fonctionnement.

Ainsi, lorsque l'émettrice est éclairée, sa résistance passe de plusieurs dizaines de mégaohms à quelques kiloohms ; ces chiffres n'ont qu'une valeur indicative puisqu'ils varient fortement d'un échantillon à un autre. Ces mesures permettent d'ailleurs d'effectuer un pré-alignement facile du faisceau laser sur l'antenne térahertz.

Compte tenu de l'indice de réfraction très élevé du semiconducteur, la plus grande partie de la radiation subit une réflexion totale et est perdue, et seulement une petite fraction est émise dans l'air. La solution consiste à placer la source (ponctuelle) du rayonnement dans le foyer d'une lentille hémisphérique : nous pouvons alors capturer et focaliser une grande partie de la radiation [Fattinger & Grischkowsky, 1989; Jepsen *et al.*, 1996]. Une lentille en silicium haute résistivité est ainsi collée sur la face arrière du substrat de GaAs de telle façon que les pertes et les modulations du signal par réflexion multiple soient minimisées. Le silicium cristallin à haute résistivité est transparent et ne présente pas de dispersion dans la région térahertz [Grischkowsky *et al.*, 1990] : son absorption est extrêmement faible, et l'indice de réfraction ne varie que de quelques millièmes dans tout le domaine spectral d'intérêt. L'utilisation des lentilles de quartz ou de saphir est limitée par leur absorption plus élevée, leur dispersion plus large et leur biréfringence.

Une façon alternative de produire le rayonnement térahertz large bande est d'utiliser la méthode électrooptique qui consiste à générer une onde électromagnétique par l'effet de redressement optique dans un milieu non-linéaire de susceptibilité $\chi^{(2)}$ avec le champ électrique $E_{IR}^{(e)}$ de l'impulsion laser ultrabrève [Yang *et al.*, 1971]. Cela peut être un cristal ferroélectrique ($LiNbO_3$, $LiTaO_3$) [Hu *et al.*, 1990], un semiconducteur (ZnTe, InP, GaAs, GaSe) [Zhang & Auston, 1992] ou un matériau organique (DAST, MA1:MMA) [Zhang *et al.*, 1992]. La polarisation induite est décrite par l'expression suivante [Boyd, 2003] :

$$P(\omega) = \int_0^\infty \chi^{(2)}(\omega, \omega', \omega - \omega') E_{IR}^{(e)}(\omega') E_{IR}^{(e)}(\omega - \omega') d\omega' \ ;$$

le champ térahertz généré est alors proportionnel à la dérivée seconde de la polarisation.

Comparée à l'utilisation des photo-interrupteurs, cette technique permet de générer un rayonnement moins puissant mais présente l'avantage d'avoir une largeur spectrale plus importante.

1.2.2. Détection des ondes térahertz

La détection du rayonnement térahertz à l'aide des antennes photoconductrices est tout à fait analogue à son émission : cette fois c'est le champ électrique térahertz incident qui induit une tension entre deux bras de l'antenne connectée par une ligne de transmission à un amplificateur de courant. En effet, une impulsion laser excite des porteurs de charge au-delà de la bande interdite du photo-interrupteur semiconducteur. Les porteurs de charge sont accélérés par le champ térahertz extérieur à détecter, de telle sorte que, toujours dans le cadre du modèle de Drude, leur vitesse est donnée par

$$v^{(d)}(t) = \frac{eE_{THz}(t)\tau_c^{(d)}}{m}\left[1 - \exp(-t/\tau_c^{(d)})\right].$$

Le courant mesuré par un ampèremètre est alors la convolution du champ d'échantillonnage $E_{IR}^{(d)}(t)$ et du flux de porteurs de charge dans l'antenne détectrice :

$$j^{(d)}(t) = E_{IR}^{(d)}(t) \otimes \left[en^{(d)}(t)v^{(d)}(t)\right],$$

où $n^{(d)}(t)$ est donné par

$$n^{(d)}(t) = n_0^{(d)} \exp(-t/\tau^{(d)}),$$

$n_0^{(d)}$ étant la densité initiale des porteurs de charge dans le détecteur, $\tau^{(d)}$ et $\tau_c^{(d)}$ le temps de relaxation et le temps de collision du matériau du détecteur respectivement, éventuellement différents de ceux de l'émetteur. L'électronique associée à l'antenne de détection étant plus lente que les processus optiques, le signal mesuré expérimentalement représente une moyenne temporelle du courant $j^{(d)}(t)$.

Pour la détection du rayonnement térahertz nous employons la géométrie proposée par [Smith *et al.*, 1988] et appelé dipôle de Hertz (figure 1.8). Le matériau semiconducteur est le plus souvent l'arséniure de gallium basse température ou le silicium sur substrat de saphir endommagé par radiation (cf. plus haut pour leurs caractéristiques électroniques); nous utilisons les antennes fabriquées en LT-GaAs sur la plateforme technologique de l'IEMN (Villeneuve d'Ascq). Les lignes de transmission forment une séparation de 5 μm. Encore une fois, un bon fonctionnement du circuit peut être vérifié en mesurant sa résistance qui doit chuter fortement lorsque l'on éclaire l'antenne : typiquement, elle passe d'une dizaine de mégaohms à quelques centaines de kiloohms.

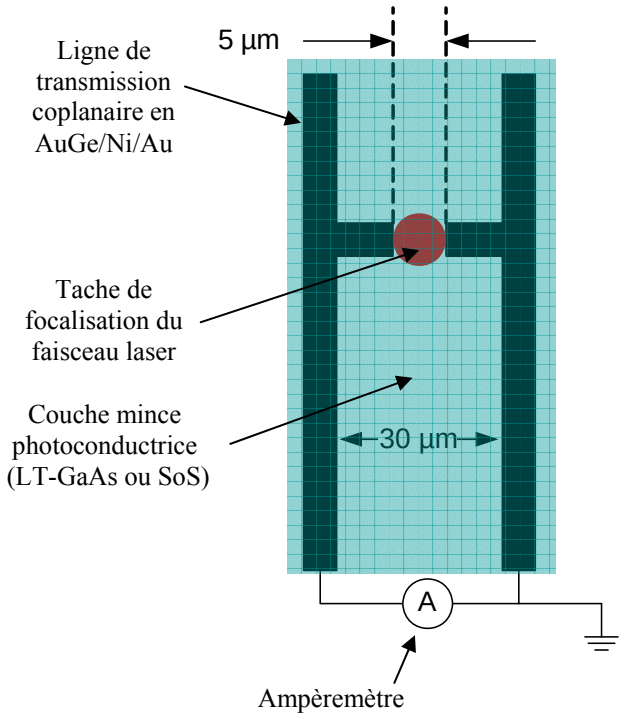


Figure 1.8

Schéma d'une antenne de détection térahertz.

De la même façon que dans le cas de l'antenne émettrice, une lentille en silicium haute résistivité est placée à la surface du semiconducteur et permet de collecter plus de signal. Le champ électrique du faisceau incident prélevé au laser femtoseconde (typiquement, 30 mW) induit un courant entre les deux bras de l'antenne détectrice connectés par la ligne de transmission à un préamplificateur de courant et un amplificateur à détection synchrone couplé à un hacheur mécanique inséré dans le faisceau térahertz (les trois sont fournis par *Stanford Research Systems*, Etats-Unis) : cette technique permet d'augmenter considérablement le rapport signal sur bruit. Il faut souligner que, le courant étant positif ou négatif, ce type de détecteur permet de mesurer directement le champ électrique térahertz : cette propriété est à la base de la spectroscopie dans le domaine temporel décrite dans le chapitre suivant.

La détection électrooptique du signal se fait par l'effet inverse au redressement optique qui est l'effet Pockels (effet électrooptique linéaire). L'onde térahertz arrivant sur un cristal électrooptique (typiquement, ZnTe ou GaP) modifie son indice de réfraction et deux photodiodes enregistrent la différence d'intensité de deux faisceaux séparés par un prisme de Wollaston, proportionnelle au champ térahertz à détecter. Cette technique porte le nom d'échantillonnage optique et a été proposé en 1995 par Wu et Zhang [Wu & Zhang, 1995].

L'intérêt de cette méthode tient dans la faible dispersion de certains cristaux dans la région térahertz. Parmi les cristaux de $LiTaO_3$, de $LiNbO_3$ et de ZnTe c'est ce dernier qui a montre le plus de performance pour la détection des impulsions térahertz [Winnewisser *et al.*, 1997; Gallot *et al.*, 1999]. Les récepteurs térahertz électrooptiques ont montré une performance exceptionnelle aux hautes fréquences, mais n'ont pas pu couvrir tout le continuum spectral couvert par les récepteurs à photoconducteurs. La raison en est l'absorption de phonons dans les cristaux utilisés dans la région térahertz et la forte dépendance spectrale de la susceptibilité électrooptique [Gallot & Grischkowsky, 1999].

Les techniques de détection incohérente des ondes térahertz incluent les photoconducteurs extrinsèques, avec des impuretés introduites dans la maille cristalline (par exemple, le germanium dopé au gallium) [Hosako *et al.*, 2006], les bolomètres, qui utilisent une thermorésistance ou un circuit supraconducteur pour mesurer l'énergie thermique du rayonnement absorbé par un élément sensible [Semenov *et al.*, 2000], et les cellules de Golay [Golay, 1947], qui disposent d'un détecteur du faisceau optique réfléchi par une paroi déformée par la dilatation thermique d'un gaz [Hargreaves & Lewis, 2007]. L'astronomie millimétrique a recours à des bolomètres à électrons chauds (*hot electron bolometer*, *HEB*) avec un pont supraconducteur ou à la détection hétérodyne où le signal térahertz à détecter est mélangé avec un signal connu dans un composant non-linéaire, tels qu'une diode SIS (supraconducteur – isolant – supraconducteur) [Wingender *et al.*, 2003], un laser à cascade quantique [Hubers *et al.*, 2005] ou un bolomètre à électrons chauds [Gao *et al.*, 2005].

Chapitre 2. Spectromètre térahertz dans le domaine temporel

Ce chapitre est consacré au premier dispositif térahertz de notre groupe qui est le spectromètre dans le domaine temporel. Nous présenterons les bases de son fonctionnement avant de passer aux exemples de son utilisation pour l'étude de trois systèmes différents : d'abord les polymères amorphes, qui serviront à la fabrication de supports et d'éléments optiques pour les bancs térahertz, ensuite les solutions ioniques dont la composition modifie la dispersion et l'absorption des ondes térahertz et introduit ainsi un contraste ionique, et enfin les réseaux métalliques d'ouvertures de taille inférieure à la longueur d'onde, dont la transmission électromagnétique dite extraordinaire permettra d'augmenter la résolution d'image d'un microscope térahertz.

2.1. Spectroscopie dans le domaine temporel

La spectroscopie dans le domaine temporel (*time-domain spectroscopy*, *TDS*) repose sur la mesure du champ électrique térahertz en fonction du temps. Ensuite, une transformée de Fourier permet de passer dans l'espace des fréquences afin d'obtenir le spectre du signal. La réponse du système étant linéaire, le rapport des spectres mesurés avec et sans l'échantillon permet d'éliminer la réponse de l'appareil pour ne garder que celle de l'échantillon.

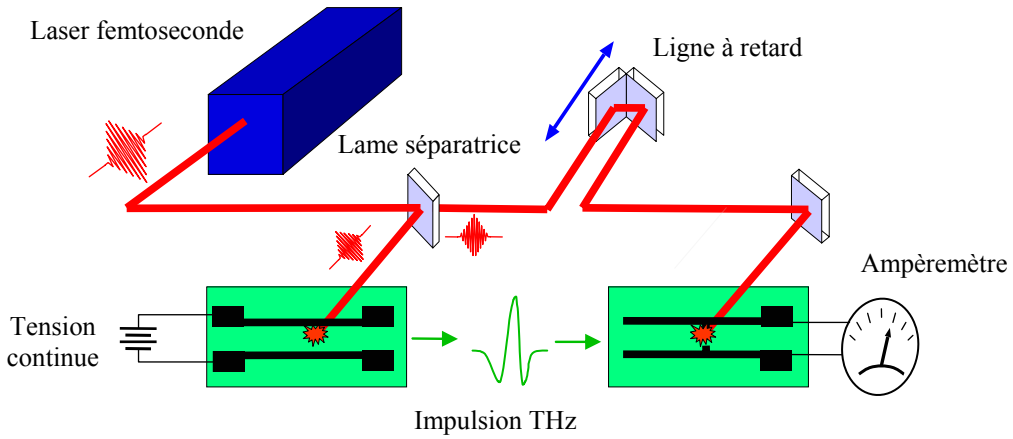


Figure 2.1

Schéma du spectromètre térahertz dans le domaine temporel.

2.1.1. Spectromètre térahertz

Pour effectuer une mesure temporelle du signal térahertz, le faisceau du laser femtoseconde est séparé en deux à l'aide d'une lame séparatrice, souvent asymétrique, de telle façon qu'une partie de signal est envoyé sur l'antenne d'émission térahertz, alors que l'autre est réfléchie par une paire de miroirs à position variable et arrive sur l'antenne de détection (figure 2.1). Une impulsion térahertz est générée par l'antenne émettrice de la façon décrite dans le chapitre 1. La tension continue appliquée à l'antenne est de 70 V typiquement, ce qui correspond à un champ électrique de 9×10^5 V/m environ. Cette valeur a été choisie de façon à maximiser le rapport signal à bruit du dispositif (figure 2.2).

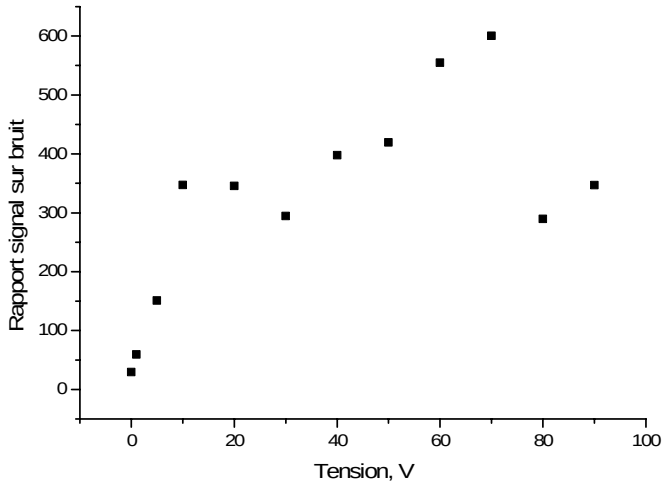


Figure 2.2

Le rapport signal sur bruit en fonction de la tension constante appliquée.

L'impulsion térahertz émise est ensuite détectée par l'antenne réceptrice : en variant le retard temporel entre l'impulsion infrarouge de sonde et le signal térahertz (deux miroirs sont fixés sur une platine de translation fournie, suivant le banc, par *Newport* ou par *Oriel*), nous pouvons reconstituer ce dernier en l'échantillonnant point par point : à chaque position de la ligne à retard, nous mesurons le courant induit par le champ térahertz dans le circuit de l'antenne de détection à un instant donné.

Nous effectuons ainsi une mesure directe du champ électrique en fonction du retard entre les faisceaux lasers incidents sur l'émetteur et le détecteur. Le fait que ce soient l'amplitude et la phase du champ qui sont mesurées simultanément présente un avantage très

important par rapport aux techniques conventionnelles où il ne s'agit que de l'intensité du signal. Nous somme ensuite capable d'effectuer la transformée de Fourier complexe du signal mesuré tout en gardant l'information sur l'amplitude et la phase et obtenir une caractérisation complète spectroscopique du matériau sans passer par les relations de Kramers – Krönig.

Une impulsion typique est présentée sur la figure 2.3. Sa durée, caractérisée par la largeur à mi-hauteur, est de 290 fs environ et est déterminée essentiellement par le temps de recapture des porteurs de charge dans le détecteur. Son spectre, obtenu par transformée de Fourier, est également montré : nous voyons que la zone des mesures fiables est limitée à 4.5 THz environ. Pour aller plus loin, il serait nécessaire de modifier les caractéristiques des couches minces semiconductrices, notamment, diminuer le temps de vie des électrons.

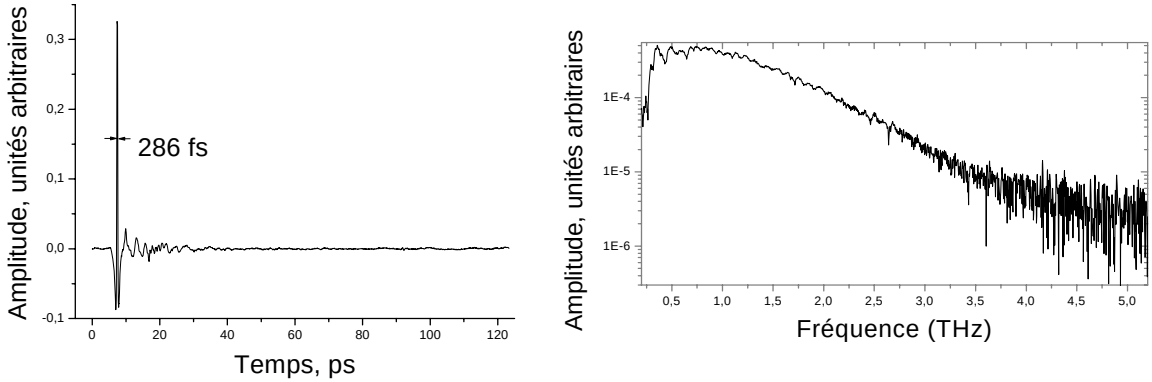


Figure 2.3

Impulsion térahertz et son spectre.

Le schéma du dispositif expérimental complet est présenté sur la figure 2.4. L'impulsion émise par l'antenne et couplée vers l'extérieur avec une lentille en silicium se propage dans l'air libre. Le diamètre de la lentille utilisée, fournie par *Optilas*, est de 9 mm, son rayon de courbure est de 5 mm. Le faisceau térahertz est alors divergent : il est ensuite focalisé à l'aide d'un miroir parabolique hors axe *CVI Melles Griot* (Etats-Unis) placé à la distance double par rapport à sa distance focale f = 12 cm. Ceci permet de focaliser le rayonnement térahertz à la même distance double $2f$; le faisceau est considéré gaussien et la mesure de ses paramètres est présentée dans la section 2.1.2.

La configuration est symétrique. Un deuxième miroir parabolique hors axe posé à la distance $2f$ clôt la cavité et refocalise le faisceau térahertz sur le bloc détecteur composé d'une lentille en silicium des mêmes paramètres et d'une antenne réceptrice ; la distance entre les deux miroirs paraboliques est de 48 cm. Un échantillon peut être inséré sur le chemin optique

du faisceau ; afin d'augmenter le rapport de signal sur bruit l'échantillon est inséré de préférence dans le foyer de la cavité. La modification du faisceau transmis est alors mesurée pour extraire les caractéristiques de l'échantillon.

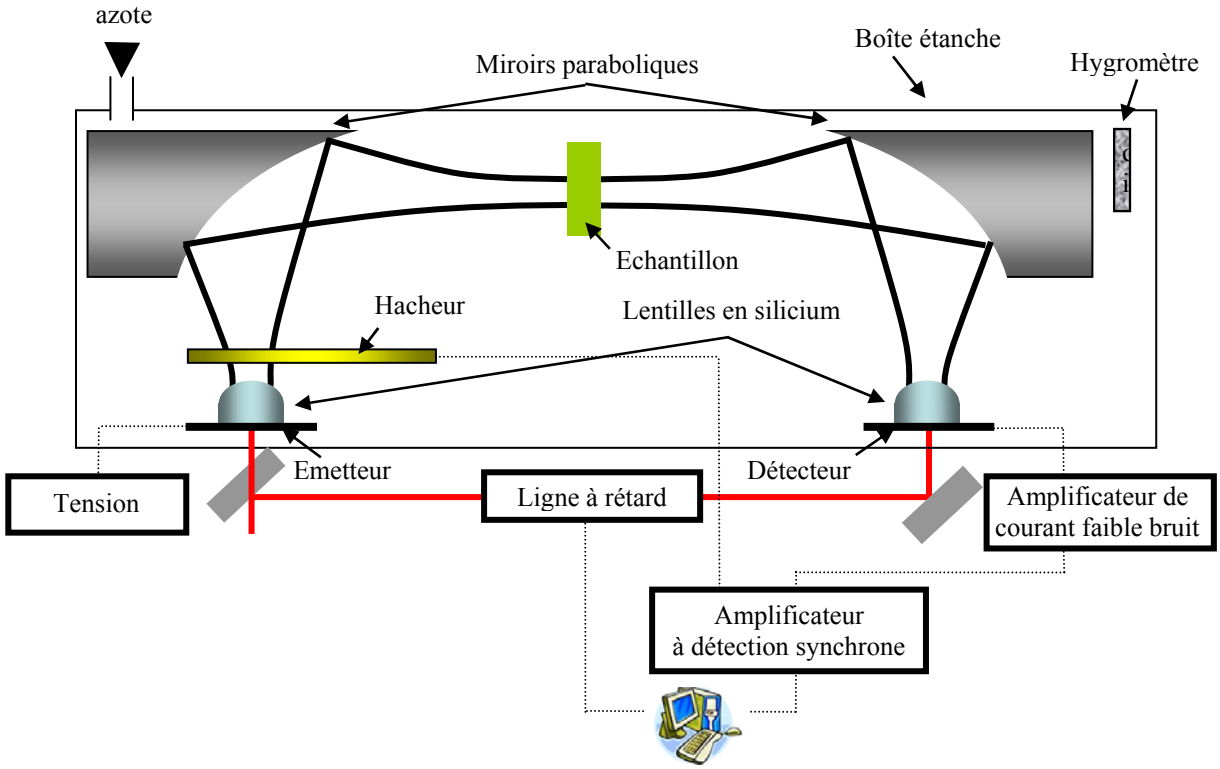


Figure 2.4

Dispositif de spectroscopie térahertz.

Le courant induit sur l'antenne détectrice est pré-amplifié par un amplificateur de courant à faible bruit (le facteur d'amplification est typiquement de 5 nA/V) dont le signal est ensuite renvoyé sur l'amplificateur à détection synchrone. L'utilisation de la détection synchrone est nécessaire dû au fait que l'énergie des photons térahertz est très faible et leur température se trouve en dessous de la température ambiante (la fréquence de 1 THz correspond ainsi à la température de 48 K environ). Le signal de référence pour la détection synchrone est créé par un hacheur mécanique placé sur le chemin optique du faisceau térahertz ; sa fréquence est maintenue à $\nu = 230–290$ Hz environ.

Le dispositif est inséré dans une boîte en plexiglas étanche afin de pouvoir purger l'air avec de l'azote gazeux et diminuer ainsi l'absorption de l'eau largement présente dans la région térahertz sous la forme des spectres rotationnels. Durant l'expérience nous maintenons l'humidité de l'air en dessous de 1% contrôlée par un hygromètre.

De nombreuses composantes électroniques faisant partie du dispositif de détection du rayonnement térahertz présentent une source importante du bruit d'origines physiques différentes.

Le bruit de Johnson (bruit thermique) vient des fluctuations thermiques de la densité électroniques à l'intérieur des résistances. Ces fluctuations génèrent un bruit de tension dont l'amplitude moyenne quadratique est donnée par

$$V_1 = 2\sqrt{k_B T R \Delta \nu}\ ,$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température, R la résistance, $\Delta\nu$ la largeur de la bande spectrale. Pour le filtre passe-bas de l'amplificateur à détection synchrone (lié à sa constante de temps), on définit la largeur de bande spectrale de bruit équivalente (*equivalent noise bandwidth*, *ENBW*) qui est essentiellement la largeur de la bande spectrale du filtre idéal rectangulaire. Dans le cas d'une pente de 24 dB/oct l'ENBW est de $5/64\tau$, où τ est la constante de temps (typiquement, 30–300 ms). Le temps d'attente θ entre deux acquisitions, que l'on définit comme le temps nécessaire pour retrouver 99% de l'ENBW, est alors de 10τ (300–3000 ms respectivement).

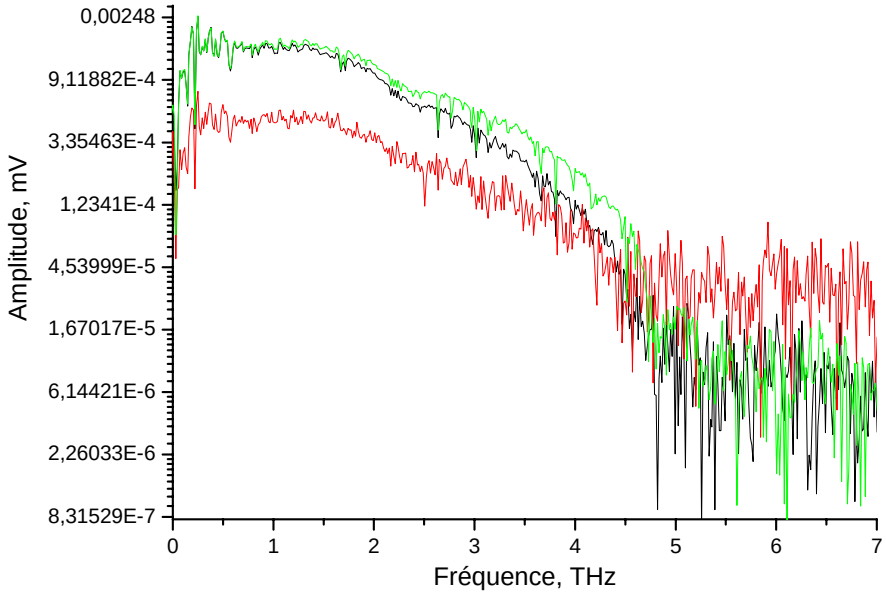


Figure 2.5

Evolution du rapport de signal à bruit en fonction des paramètres du dispositif expérimental. La courbe verte correspond au spectre enregistré avec les paramètres τ = 300 ms, θ = 3000 ms, ν = 230 Hz, la courbe noire τ = 300 ms, θ = 1000 ms, ν = 230 Hz, la courbe rouge τ = 300 ms, θ = 3000 ms, ν = 30 Hz.

Le bruit de Schottky (bruit de grenaille) est un bruit de courant électrique dû à la nature discrète des porteurs de charge. Il est caractérisé par le bruit de courant quadratique moyen

$$I_2 = \sqrt{2eI\Delta\nu},$$

où e est la charge d'électron, I le courant. La largeur de bande spectrale étant petite, la contribution du bruit de grenaille est négligeable.

Le bruit de Flicker (bruit de scintillation) apparaît à cause des fluctuations dans la résistance lorsque cette dernière est traversée par un courant. Son spectre est inversement proportionnel à la fréquence, d'où l'intérêt d'augmenter la fréquence du hacheur mécanique (typiquement 230–290 Hz). Une solution alternative à l'utilisation du hacheur mécanique serait de moduler directement la tension appliquée aux bornes de l'antenne émettrice. Dans ce cas nous pourrions monter en fréquence jusqu'à plusieurs kilohertz sans être gênés par le bruit ou les vibrations produites. Malheureusement, cette solution n'a pas pu être implémentée en pratique à cause des couplages électriques qui n'ont pas pu être éliminés.

La comparaison des spectres sous différentes conditions d'acquisition est présentée sur la figure 2.5. Nous y voyons l'importance de la détection synchrone à une fréquence élevée et de la temporisation d'acquisition.

Une autre source de bruit du dispositif térahertz est le laser femtoseconde lui-même. En effet, la puissance en sortie du laser ainsi que la position du pointé fluctuent au cours du temps. Une grande partie de ces fluctuations a pu être compensée à l'aide d'un miroir piézoélectrique et d'une photodiode à quatre quadrants à rétroaction (le système est fourni par *Thorlabs*) : une partie du faisceau du laser a été prélevée à une distance importante (2 m environ) de la sortie du laser et centré sur la photodiode. Lorsque le faisceau dévie de sa position centrale, le miroir piézoélectrique placé immédiatement en sortie du laser s'ajuste automatiquement de façon à compenser la déviation. Pour prendre en compte les fluctuations d'intensité, nous enregistrons l'intensité totale du signal arrivant sur les quatre quadrants de la photodiode et normalisons l'amplitude du champ térahertz par ces valeurs.

Ainsi, nous avons vu que la technique de la spectroscopie dans le domaine temporel permet de réaliser des mesures spectroscopiques des matériaux dans la région térahertz. Le domaine spectral accessible est déterminé par la durée de l'impulsion laser et par la résolution en temps du processus de détection.

2.1.2. Caractérisation du faisceau térahertz

Nous supposons que le faisceau térahertz dans la cavité entre deux miroirs paraboliques peut être assimilé à un faisceau gaussien, à savoir le champ électrique associé est donné par :

$$E(r,z,\nu) = E_0(\nu)\frac{w_0(\nu)}{w(z,\nu)}\exp\left(-\frac{r^2}{w^2(z,\nu)}\right)\exp\left(-ikz - ik\frac{r^2}{2R(z,\nu)} + i\zeta(z)\right),$$

où r est la coordonnées radiale, z la distance du foyer, ν la fréquence, $E_0(\nu)$ la distribution de champ en fonction de la fréquence,

$$w(z,\nu) = w_0(\nu)\sqrt{1+\left(\frac{z}{z_R(\nu)}\right)^2}$$

est appelé la largeur du faisceau, $w_0(\nu)$ étant la largeur du faisceau au foyer à $z = 0$,

$$z_R(\nu) = \frac{kw_0^2(\nu)}{2}$$

est le paramètre de Rayleigh caractérisant la profondeur du champ, k étant le nombre d'onde,

$$R(z,\nu) = z\left(1+\left(\frac{z_R}{z}\right)^2\right)$$

est le rayon de courbure et

$$\zeta(\nu) = \arctan\left(\frac{z}{z_R}\right)$$

est la phase de Gouy.

Ainsi, nous voyons que le seul paramètre qui permet de caractériser complètement un faisceau gaussien est $w_0(\nu)$, c'est-à-dire sa largeur au niveau du foyer. Une méthode simple et rapide pour déterminer $w_0(\nu)$ consiste à placer un diaphragme de rayon r_0 dans le foyer du faisceau gaussien, à mesurer le spectre du champ transmis en fonction de la fréquence $E_t(\nu; r_0)$ et à le comparer avec le spectre du champ sans diaphragme $E_t(\nu; \infty)$. A condition de mesurer l'ensemble du faisceau sortant du diaphragme, leur rapport est alors égal à

$$T(\nu) \equiv \frac{E_t(\nu;r_0)}{E_t(\nu;\infty)} = 1 - \exp\left(-\frac{r_0^2}{w_0^2(\nu)}\right)$$

ce qui permet de retrouver la largeur du faisceau à partir de

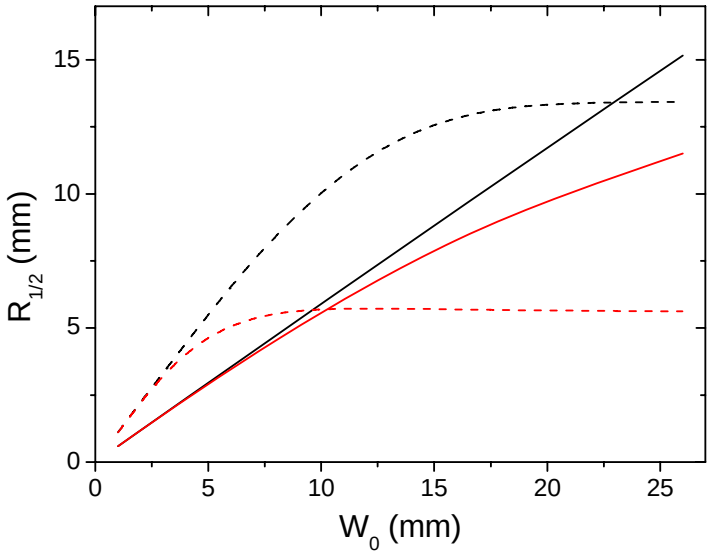


Figure 2.6

Rayon du premier objet diffractant (ouverture circulaire en pointillé, disque en trait plein) correspondant à l'intensité maximale divisée par deux en fonction de la largeur du faisceau, à 0.3 THz (courbes noires) et à 1 THz (courbes rouges).

$$w_0(\nu) = \frac{r_0}{\sqrt{\left|\ln\left(1 - T(\nu)\right)\right|}}.$$

Pourtant, cette méthode est inadaptée dans le cas du dispositif térahertz à cause des effets de diffraction et de l'acceptance angulaire limitée du détecteur. Pour remédier à ces problèmes, nous proposons une autre méthode basée sur l'utilisation d'une deuxième ouverture à une distance fixe *d* du foyer (200 mm dans notre expérience). Cette deuxième ouverture devrait idéalement être la plus petite possible (1.5 mm de rayon dans notre cas). Une source ponctuelle, dont l'intensité dépendrait de la diffraction du faisceau par la première ouverture, donnerait donc des mesures totalement indépendantes de l'acceptance angulaire du détecteur qui n'est pas connue avec grande précision.

Des simulations numériques utilisant l'intégrale de Huygens [Siegman, 1986]

$$E'(r,\nu) = i\frac{2\pi\nu}{cd}\int_0^{r_0} E(\rho,0,\nu)\exp\left[-i\frac{2\pi\nu}{cd}\left(r^2+\rho^2\right)\right]J_0\left(\frac{2\pi\nu}{c}\frac{\rho r}{d}\right)d\rho\,,$$

où *E'(r, ν)* est le champ électrique au niveau de la deuxième ouverture (qui n'est plus gaussien mais modifié par la diffraction) et $J_0(x)$ est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre 0 ont permis d'obtenir le rayon $R_1^{(1/2)}$ de la première ouverture divisant l'intensité par deux. Une

étude de $R_1^{(1/2)}$ en fonction de la largeur du faisceau w_0 a montré une saturation rapide (figure 2.6, courbes en pointillé) et donc la difficulté d'utiliser une ouverture en tant qu'objet diffractant, d'où l'idée de la remplacer par un disque opaque de taille variable (figure 2.7). Dans ce cas les simulations ont montré une assez bonne proportionnalité entre $R_1^{(1/2)}$ et w_0, d'autant meilleure que la longueur d'onde est grande (figure 2.6, courbes en traits pleins).

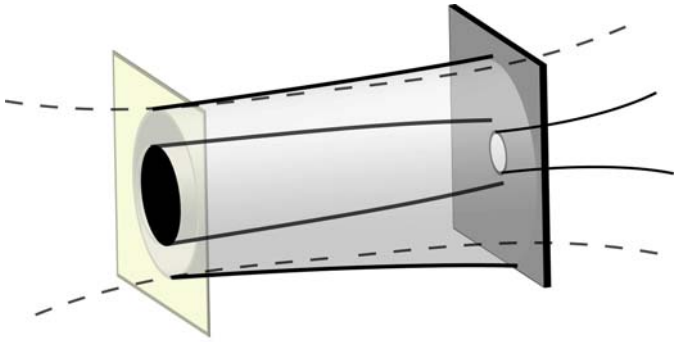


Figure 2.7

Configuration expérimentale pour la mesure de la largeur du faisceau. Un disque opaque est placé dans le foyer, une ouverture circulaire de 1.5 mm de rayon se trouve à la distance de 200 mm de celui-ci.

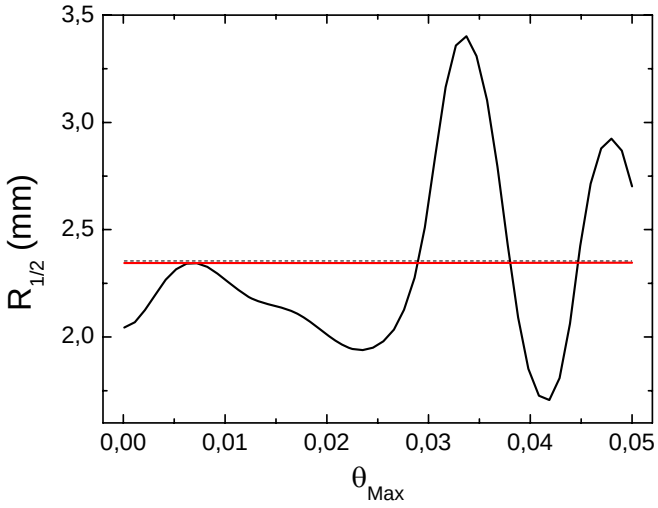


Figure 2.8

Rayon du disque diffractant correspondant à l'intensité maximale divisée par deux en fonction de l'angle d'acceptance du détecteur dans le cas de la seconde ouverture de 32 (courbe noire) et de 2 mm (courbe rouge) de rayon. La valeur théorique en assumant l'absence de dépendance angulaire est montrée en rouge.

La figure 2.8 considère la sensibilité de la mesure par rapport à l'acceptance angulaire du détecteur, *a priori* inconnue. Y sont comparés les rayons du disque diffractant divisant l'intensité par deux pour deux valeurs du rayon de l'ouverture circulaire, de 32 mm (correspondant à l'ouverture effective du miroir parabolique hors axe utilisé dans le montage) et de 2 mm, positionnée à 500 mm du foyer. Nous voyons que le choix d'une ouverture très petite annule l'influence de l'efficacité angulaire du détecteur.

Les résultats analogues ont été trouvés dans le cas d'une géométrie où les antennes émettrice et détectrice sont placées au foyer de deux miroirs paraboliques et où le faisceau se trouve collimaté entre les miroirs paraboliques.

Expérimentalement, les disques opaques étaient fabriqués avec du papier aluminium collé sur un support en carton fixé à son tour sur un film étirable. Les spectres correspondant aux disques de différentes tailles ont ensuite été enregistrés. Pour chaque fréquence donnée, la valeur de $R_1^{(1/2)}(\nu)$ a ensuite été déterminé par interpolation. Pour retrouver ensuite la largeur du faisceau, il est nécessaire d'effectuer la résolution de l'intégrale de Huygens donnée plus haut à chaque fréquence : quelques points ont ainsi été sélectionnés, ils sont présentés en rouge sur la figure 2.9. Nous voyons une dispersion de la largeur du faisceau, plus importante pour les grandes longueurs d'onde.

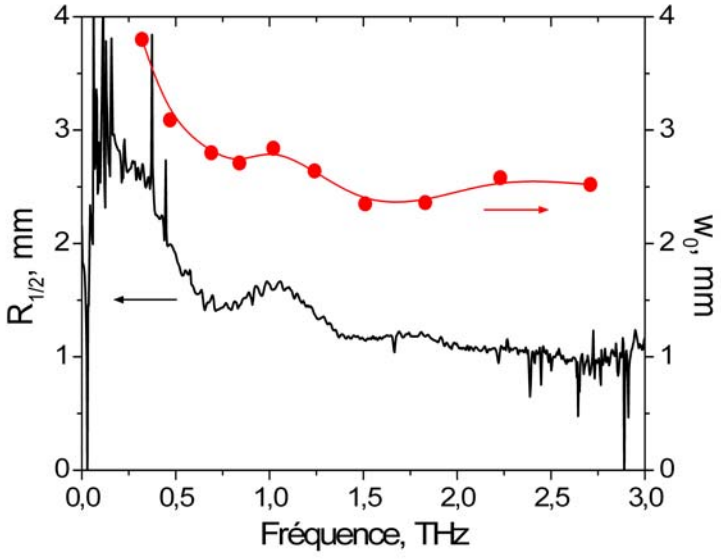


Figure 2.9

Rayon du disque correspondant à l'intensité maximale divisée par deux et la largeur du faisceau en fonction de la fréquence

En conclusion, nous avons présenté une méthode simple et fiable pour mesurer la largeur du faisceau, dont la connaissance est importante s'il s'agit d'étudier des objets de petite taille.

2.1.3. Acquisition et traitement de données

Une expérience de spectroscopie térahertz dans le domaine temporel consiste à enregistrer alternativement des signaux en présence de l'échantillon et des signaux de référence (généralement sans échantillon) et de les moyenner. Déjà à cette étape nous pouvons avoir une idée des propriétés du matériau que nous voulons caractériser : en effet, l'abaissement du pic de l'impulsion est dû à l'absorption par le matériau et aux pertes par réflexion, tandis que le déphasage provient de l'indice de réfraction.

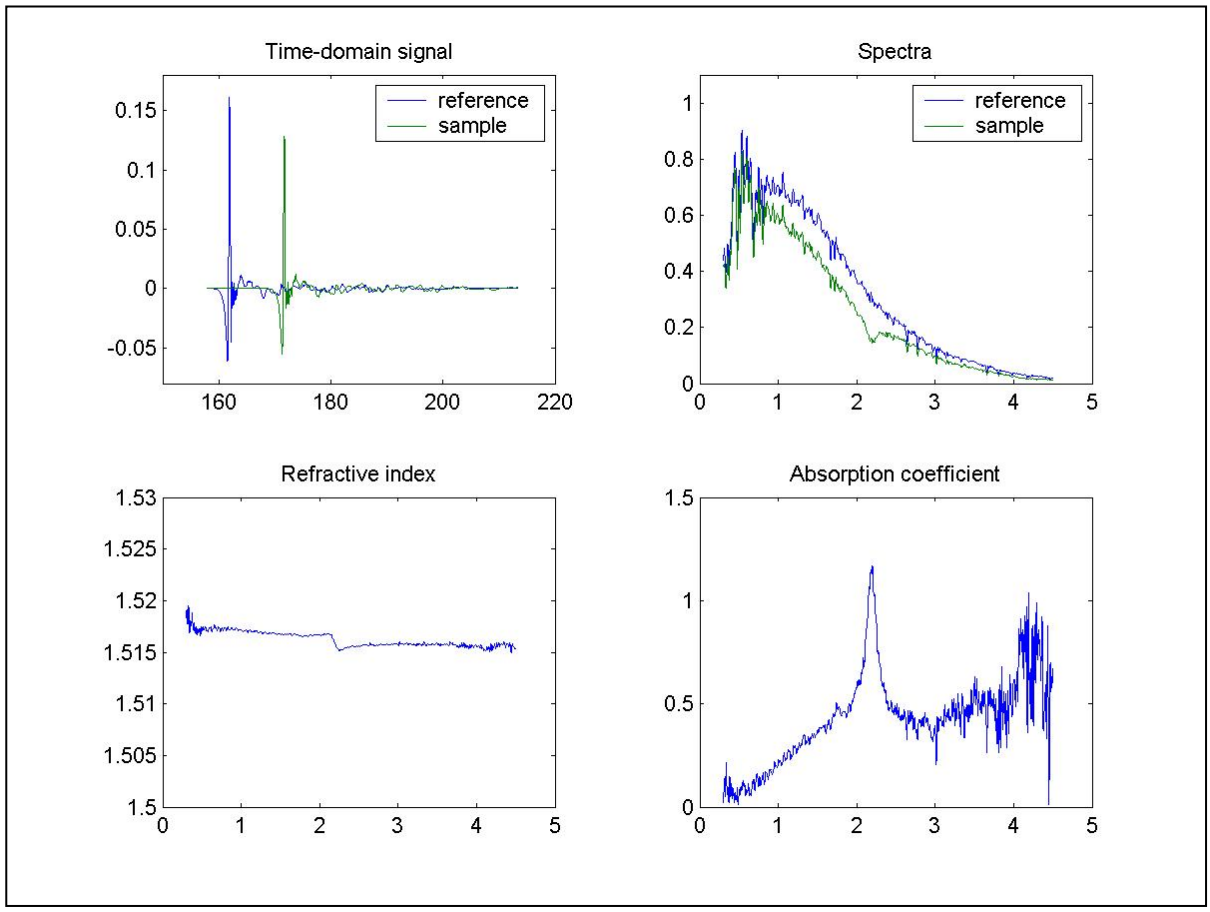


Figure 2.10

Traitement des données spectroscopiques sur l'exemple de polyéthylène (interface MATLAB*). Sont montrés, de gauche à droite et de haut en bas, les signaux térahertz d'origine, les spectres correspondants, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption en amplitude.*

Une mesure typique est montrée sur la figure 2.10. Il s'agit ici d'une lame de polyéthylène de 5.9 mm d'épaisseur à faces parallèles polie optiquement. Le polyéthylène est un matériau à faible dispersion et absorption dans l'infrarouge lointain et le térahertz et peut être utilisé pour fabriquer, par exemple, des cuves ou des supports d'échantillons. Les signaux sont enregistrés point par point avec un pas de 67 fs et atteignent la durée totale de 47 ps, ce qui correspond à la résolution spectrale de 21 GHz. Nous pouvons alors estimer le coefficient d'absorption (en amplitude de champ) d'être de l'ordre de 0.4 cm^{-1} et l'indice de réfraction à 1.516.

Pour aller plus loin, il convient d'effectuer la transformée de Fourier des deux signaux pour passer dans le domaine des fréquences. Les spectres complexes ainsi obtenus contiennent toute l'information nécessaire pour caractériser le matériau spectroscopiquement. Pour y accéder, il est nécessaire de modéliser la propagation du faisceau térahertz à travers l'échantillon : dans le cas d'un échantillon large et homogène les équations de Fresnel doivent suffire. Rappelons qu'à l'interface de deux milieux *i* et *j* d'indices de réfraction complexes $\tilde{n}_i(\omega) \equiv n_i(\omega) + i\frac{\alpha_i(\omega)c}{\omega}$ et $\tilde{n}_j(\omega) \equiv n_j(\omega) + i\frac{\alpha_j(\omega)c}{\omega}$ respectivement (la partie réelle de cette expression est l'indice de réfraction proprement dite, la partie imaginaire $\kappa_i(\omega) \equiv \frac{\alpha_i(\omega)c}{\omega}$ est appelée le coefficient d'extinction, $\alpha_i(\omega)$ étant le coefficient d'absorption en amplitude, c la vitesse de la lumière, ω la fréquence angulaire), le coefficient de transmission en amplitude, dans le cas d'incidence normale, est donné par

$$t_{ij}(\omega) = \frac{2\tilde{n}_i(\omega)}{\tilde{n}_j(\omega) + \tilde{n}_i(\omega)},$$

et le coefficient de réflexion en amplitude par

$$r_{ij}(\omega) = \frac{\tilde{n}_j(\omega) - \tilde{n}_i(\omega)}{\tilde{n}_j(\omega) + \tilde{n}_i(\omega)}.$$

Aux coefficients de Fresnel s'ajoutent des facteurs de phase donnés par

$$f_i(\omega) = \exp\left(i\frac{\omega}{c}\tilde{n}_i L_i\right),$$

où L_i est l'épaisseur du milieu *i* traversé par le signal térahertz.

Une troisième contribution provient des effets Fabry–Pérot éventuels : lorsque l'épaisseur du milieu est faible, les réflexions qui se produisent aux interfaces ne sont plus

coupées par la durée limitée du signal enregistré et contribuent souvent de façon non-négligeable à la forme de l'impulsion térahertz à la traversée de l'échantillon. L'effet Fabry–Pérot nous oblige alors de remplacer la phase $f_j(\omega)$ par $\frac{f_j(\omega)}{1-r_{ji}(\omega)r_{jk}(\omega)f_j^2(\omega)}$ (le matériau j se situant entre les matériau i et k). Cette expression non-linéaire est une source de grandes erreurs numériques et expérimentales potentielles : l'épaisseur du matériau est alors toujours un compromis entre l'atténuation du signal et la présence des échos provenant des réflexions multiples.

Combinant ces facteurs, nous arrivons à un facteur de transmission totale qui ne dépend que de l'indice de réfraction complexe du matériau qui nous intéresse. Cette dépendance est souvent très non-linéaire, donc l'extraction de l'indice se fait par des méthodes d'optimisation itérative [Press *et al.*, 1992]. Le critère de convergence est donné par une fonction d'erreur $\Delta(\omega)$ proposée par [Duvillaret *et al.*, 1996] et définie comme suit :

$$\Delta(\omega) = \delta\rho^2(\omega) + \delta\varphi^2(\omega),$$

avec

$$\delta\rho(\omega) = \ln|T_{th}(\omega)| - \ln|T_{\exp}(\omega)|,$$
$$\delta\varphi(\omega) = \arg(T_{th}(\omega)) - \arg(T_{\exp}(\omega)),$$

où $T_{th}(\omega)$ et $T_{exp}(\omega)$ sont les facteurs de transfert calculé avec la fonction $\tilde{n}(\omega)$ donnée et mesurée expérimentalement respectivement. L'utilisation des logarithmes s'explique par la recherche d'un équilibre de poids entre l'amplitude et la phase (ainsi, nous pourrions calculer à leur place la somme des déviations quadratiques des parties réelles et imaginaires). L'optimisation se fait pour chaque fréquence donnée et les valeurs obtenues par convergence sont utilisées comme point de départ pour l'optimisation à la fréquence voisine. L'algorithme est initié à la fréquence correspondant au maximum du spectre et les valeurs initiales sont celles estimées plus haut à partir des données temporelles.

Le résultat dans le cas du polyéthylène est montré en bas de la figure 2.10 : nous pouvons ainsi observer, sur un fond d'absorption continu un pic bosonique à 2.175 THz, ainsi que sa dérivée superposée à l'indice de réfraction presque constant partout ailleurs. Cette bande d'absorption provient du mode de translation B_{1u} du réseau rhombique possédant deux groupes éthylène par maille élémentaire [Krimm *et al.*, 1956] ; l'observation de ce mode indique que le polyéthylène possède des régions d'un haut degré de cristallinité. Nous voyons donc que notre première estimation de dispersion et d'absorption était très grossière et une

analyse numérique supplémentaire est absolument nécessaire pour extraire l'information complète.

Souvent, des zéros sont rajoutés aux signaux mesurés expérimentalement (typiquement, le nombre de zéros était trois fois plus grand que la longueur du signal initial), tout à la fin, dans la zone de bruit où on estime de ne plus avoir aucune information utilisable (cette procédure numérique porte le nom de bourrage de zéros, *zero padding* [Press *et al.*, 1992]). Ceci permet d'effectuer une interpolation dans le domaine spectral lissant les courbes et améliorant aussi la résolution numérique en fréquence.

Rappelons pour la suite de l'exposé que la permittivité complexe $\varepsilon(\omega)$ du matériau est liée à son indice de réfraction complexe $\tilde{n}(\omega)$, dans le cas d'un matériau non-magnétique, par la relation suivante [Born & Wolf, 1999] :

$$\varepsilon(\omega) = \tilde{n}^2(\omega).$$

Les parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe $\varepsilon'(\omega)$ et $\varepsilon''(\omega)$ sont alors données par

$$\begin{aligned} \varepsilon'(\omega) &= n^2(\omega) - \kappa^2(\omega), \\ \varepsilon''(\omega) &= 2n(\omega)\kappa(\omega), \end{aligned}$$

et inversement, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction peuvent s'exprimer comme

$$\begin{aligned} n(\omega) &= \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} + \varepsilon'(\omega)}{2}}, \\ \kappa(\omega) &= \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} - \varepsilon'(\omega)}{2}}. \end{aligned}$$

2.2. Spectroscopie des polymères

Dans cette partie nous présenterons les résultats des études spectroscopiques concernant plusieurs polymères plastiques, ainsi que le PDMS. Nous montrerons que le spectromètre térahertz intègre facilement un module cryogénique qui permet d'étudier les polymères à l'état vitreux et d'observer la dynamique des transitions de phase.

2.2.1. Polymères à basse absorption

Le matériau le plus transparent dans le domaine térahertz est le silicium monocristallin de haute résistivité [Grischkowsky *et al.*, 1990]. Son indice est de 3.41 environ pour les rayons térahertz : les pertes de puissance par réflexion à l'interface air – silicium sont alors de 30%. De plus, le matériau est totalement opaque dans le visible. Des matériaux optiques classiques, tels que le verre silicaté, montrent une forte absorption térahertz (de l'ordre de 50% en amplitude pour une lamelle de microscope de 150 μm d'épaisseur) et les matériaux cristallins (par exemple, le quartz) sont souvent anisotropes et absorbants.

Un matériau idéal devrait être transparent simultanément dans le visible et dans le térahertz. Son indice de réfraction devrait être bas pour minimiser les pertes par réflexion et les aberrations géométriques et être proche de l'indice dans le visible pour faciliter l'alignement et le contrôle du dispositif térahertz. Des propriétés thermoplastiques seraient utiles lorsqu'il s'agit de fabriquer des lentilles ou des guides d'ondes.

En cherchant un tel matériau, nous avons effectué une étude systématique sur une série de polymères qui de plus sont robustes mécaniquement et peuvent servir à fabriquer lentilles, fenêtres, guides d'onde ou supports dans les applications biologiques ou microfluidiques (cf. également [Podzorov & Gallot, 2008] présenté dans l'annexe 2).

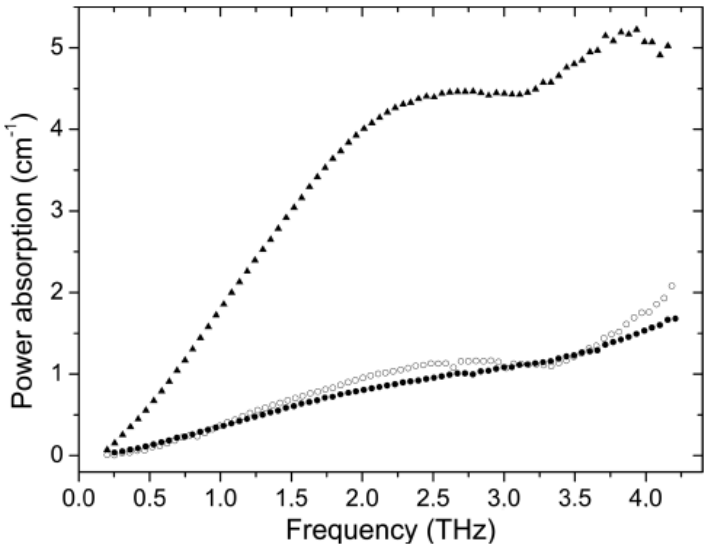


Figure 2.11

Spectres d'absorption (en puissance) de PSX (triangles), TPX (cercles) et Zeonor (ronds).

Le polystyrène réticulé (PSX ; fourni par *Goodfellow*) est un copolymère rigide, transparent et sans couleur. Il peut être facilement travaillé mécaniquement et poli optiquement. Comparé au polystyrène standard, le PSX est plus résistant et adsorbe 10 fois moins d'eau, un avantage de plus pour les térahertz [Goodfellow]. Le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction mesurés sont présentés sur la figure 2.11 et la figure 2.12 respectivement (courbes en triangles) ; le matériau n'est pas biréfringent.

Le poly-4-methylpentene-1 (TPX), semi-cristallin et thermoplastique, est un polymère polyoléfine largement utilisé dans le domaine microonde ; l'échantillon a été fourni par *Goodfellow*. Une plaque parallèle a été découpée ; après le polissage elle présente un aspect jaunâtre. La température de fusion étant entre 220°C et 240°C, le matériau peut être facilement moulé en fenêtres, lentilles ou guide d'onde. Le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction sont montrés sur la figure 2.11 et la figure 2.12 respectivement (courbes en cercles). Le matériau ne présente pas de biréfringence.

Enfin, le Zeonor est un polymère cyclooléfine développé par *Zeon Chemicals*. Il adsorbe trois fois moins d'eau que le TPX et a d'excellentes propriétés de blocage d'oxygène [*Zeon chemicals*]. Sa température de fusion est de 100–105°C. Le coefficient d'absorption et l'indice de réfraction sont montrés sur la figure 2.11 et la figure 2.12 respectivement (courbes en ronds).

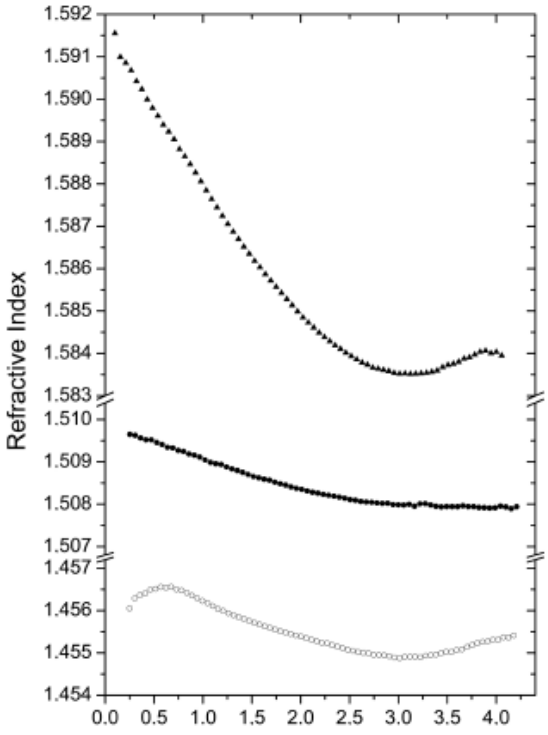


Figure 2.12

Indices de réfraction de PSX (triangles), TPX cercles) et Zeonor (ronds).

Matériau	n	v_D	n_{THz}	L_{ref}, mm
PSX	1.589(4)	30(1)	1.587(3)	3.3
TPX	1.462(4)	58(1)	1.456(1)	15.3
Zeonor	1.531(4)	48(1)	1.525(1)	14.8

Tableau 2.1

Propriétés optiques et térahertz de PSX, TPX et Zeonor.

Les caractéristiques optiques des polymères dans le visible ont été déterminées à l'aide du réfractomètre d'Abbe qui fournit un indice optique n_d ainsi qu'une dispersion donnée par le nombre d'Abbe $\nu_d = \frac{n_d - 1}{n_f - n_c}$, où n_d, n_f et n_c sont les indices de réfraction à 588, 486 et 656 nm respectivement. Les mesures optiques sont présentées dans le tableau 2.1 et comparées avec l'indice de réfraction térahertz moyen. Pour comparer au silicium de haute résistivité, nous utilisons le paramètre L_{ref} qui représente une épaisseur de polymère équivalente en pertes au silicium où ne sont significatives que les pertes par réflexion aux interfaces : ainsi, ces polymères restent plus efficaces en termes de transmission que le silicium pour les épaisseurs inférieures à L_{ref}. Les trois polymères montrent également un bon accord des indices de réfraction térahertz et optiques.

En comparant les trois polymères étudiés, nous pouvons constater que le Zeonor est le mieux adapté de par ses caractéristiques térahertz, optiques et thermoplastiques.

2.2.2. PDMS*

Le polymethylsiloxane (PDMS) est le polymère siliconé le plus utilisé pour la fabrication des canaux microfluidiques [McDonald *et al.*, 2000]. Ces derniers présentent une alternative prometteuse aux cuves en quartz traditionnellement utilisées pour contenir des échantillons liquides. La robustesse mécanique et la modularité des dispositifs microfluidiques permettent d'effectuer des mélanges à haut degré de précision et augmentent

* Nous remercions Monsieur Charles Baroud du Laboratoire d'Hydrodynamique de l'Ecole Polytechnique de nous avoir fourni le kit PDMS pour les premières expériences et Monsieur Marten Vos du Laboratoire d'Optique et Biosciences pour le module cryogénique.

la sensibilité des mesures spectroscopiques (cf. par exemple [George *et al.*, 2008]). Le PDMS est également utilisé en tant que matrice pour les matériaux plasmoniques [Nemat-Nasser *et al.*, 2007].

Nous avons utilisé un kit de fabrication *Sylgard 184* fourni par *Dow Corning*. Un mélange du prépolymère et de l'agent de réticulation a été versé dans une boîte de Pétri de 5 cm de diamètre et mis dans un four à 70°C pendant 60 min. En découpant une partie carrée de la couche ainsi formée, nous obtenons un échantillon de PDMS à faces parallèles. Nous avons mesuré son épaisseur à l'aide d'un microscope optique en le focalisant successivement sur les deux faces.

Pour étudier l'évolution des propriétés diélectriques du PDMS en fonction du taux de réticulation, nous avons fabriqué et caractérisé spectroscopiquement des échantillons de PDMS dont le taux de réticulation (c'est-à-dire, la concentration de l'agent réticulant) variait de 3% à 20%. Les coefficients d'absorption en amplitude et les indices de réfraction mesurés sont présentés sur la figure 2.13. Nous observons une saturation de la bande d'absorption large aux alentours de 1.2 THz et un comportement non-monotone au delà de 2 THz. Malgré une absorption importante, le matériau peut toujours être utilisé dans les applications térahertz microfluidiques où l'épaisseur n'excède pas 1 mm environ.

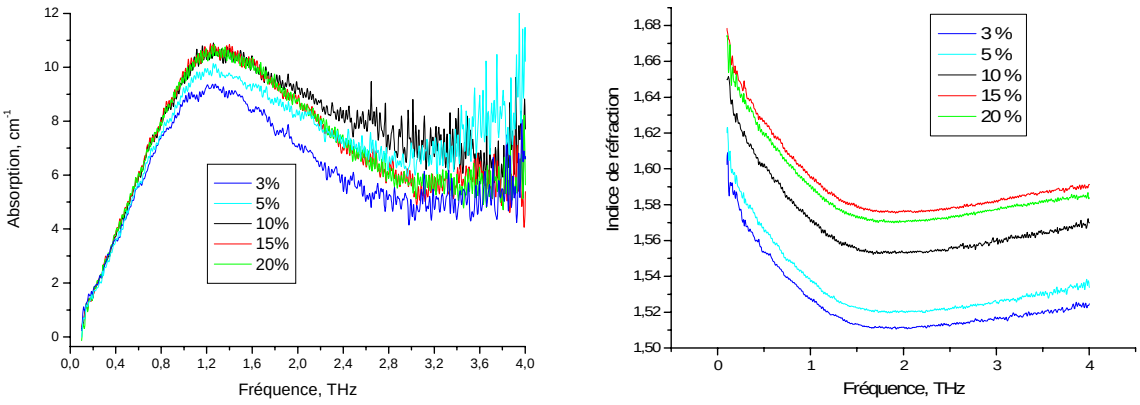


Figure 2.13

Coefficient d'absorption et indice de réfraction du PDMS en fonction du taux de réticulation.

Ces variations non-négligeables des caractéristiques diélectriques du PDMS en fonction du taux de réticulation permettraient d'effectuer une étude de polymérisation du matériau en temps réel ; si à 80°C la polymérisation prend 1 heure environ, à température ambiante elle

peut s'étendre sur une douzaine d'heures. Avec un diaphragme de taille appropriée on devrait pouvoir résoudre spatialement des zones de dynamique distincte.

Les polymères amorphes sont connus pour subir une transition vitreuse et une fusion ce qui provoque des modifications de leurs propriétés mécaniques et électromagnétiques et mène à leur vieillissement physique, la première cause de dégradation d'appareils (s'il s'agit, par exemple, de l'électronique organique). En dessous de la température de fusion, la plupart des matériaux présentent une augmentation drastique des temps de réponse qui croissent jusqu'à dépasser des durées expérimentalement accessibles. La température de transition vitreuse dépend également du taux de refroidissement, étant plus basse pour un taux plus bas, et approche un point de transition idéale dans la limite du refroidissement infiniment lent (cf. pour plus de détails une revue récente [Debenedetti & Stillinger, 2001]).

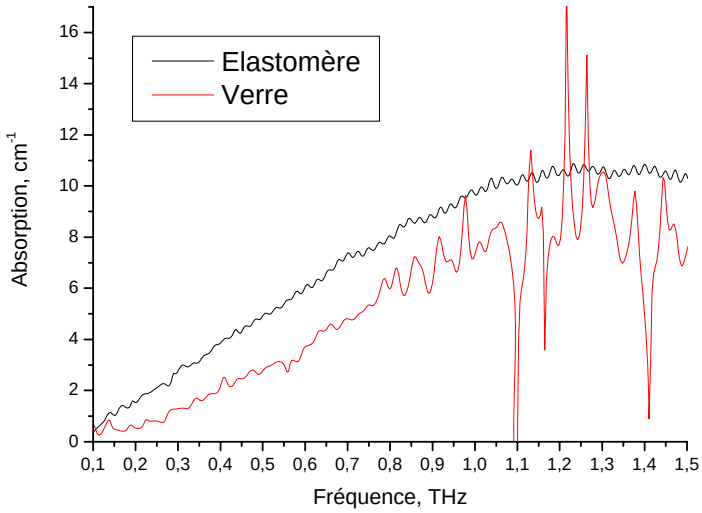


Figure 2.14

Coefficient d'absorption du PDMS (taux de réticulation de 15%) dans les phases semi-cristalline et vitreuse.

Il nous a paru intéressant de vitrifier le PDMS, de comparer ses propriétés électromagnétiques dans les deux phases (semi-cristalline et vitreuse) et d'observer la transition vitreuse elle-même à l'aide de la spectroscopie térahertz dans le domaine temporel en la confrontant à des techniques conventionnelles, telles la calorimétrie différentielle à balayage (*differential-scanning calorimetry*, *DSC*) [Dollase *et al.*, 2002] ou encore la relaxation diélectrique [D'Angelo *et al.*, 2007]. Ainsi, en incluant une cellule cryogénique dans le dispositif de spectroscopie térahertz, nous avons pu observer le comportement des matériaux à de basses températures et la dynamique du système au cours de refroidissement.

Le thermostat était refroidi à l'azote liquide alors qu'une résistance chauffante permettait de garder la température à une valeur donnée.

Dans un premier temps, des mesures spectroscopiques ont été effectuées. Il faut noter que les fenêtres du thermostat en quartz empêchent les mesures au-delà de 1.5 THz, le rapport signal sur bruit devenant dans cette zone trop faible. Les spectres du PDMS dans les deux phases sont qualitativement proches mais quantitativement suffisamment différents pour que nous puissions facilement distinguer entre la forme semi-cristalline et vitreuse (figure 2.14).

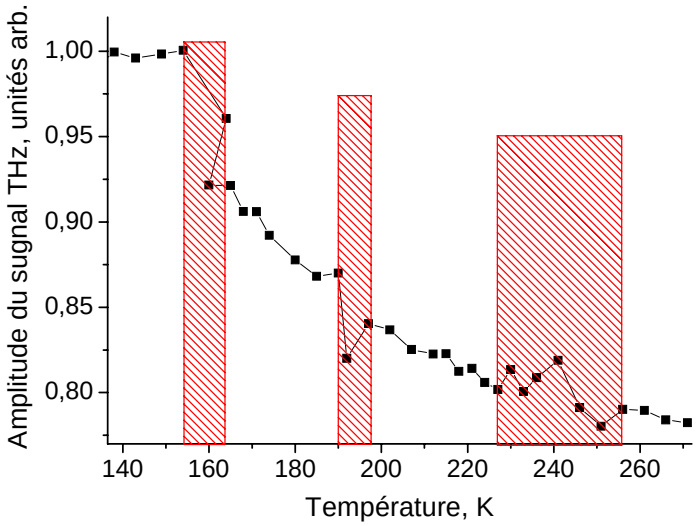


Figure 2.15

Evolution du signal térahertz transmis à travers un échantillon de PDMS (taux de réticulation de 15%) en cours de refroidissement. Les températures correspondant à différentes transitions sont montrées en rouge.

Ainsi, lors du refroidissement d'un échantillon de PDMS (réticulé à 15%) l'évolution du signal térahertz (plus précisément, celle de l'amplitude maximale de l'impulsion) a été enregistrée (figure 2.15). Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés par la technique de calorimétrie [Dollase *et al.*, 2002]. Notamment, nous avons trouvé deux pics correspondant à deux températures de fusion (à 230±3 K et à 240±3 K), un pic dit de cristallisation froide à 193±3 K et une transition vitreuse à 160±5 K environ. La difficulté de rendre la méthode plus précise est la même qu'en calorimétrie, c'est la stabilisation de la température, difficile à atteindre avec des gradients importants à l'intérieur du thermostat. De plus, il faut rappeler que la transition vitreuse n'est pas une transition de phase proprement dite. Notamment, la température de transition peut varier d'un échantillon à un autre, dépendre de l'historique du matériau avec des effets d'hystérésis, etc. Pour ces raisons, la

caractérisation des polymères s'avère difficile et sujette aux conditions d'observation. Néanmoins, la spectroscopie térahertz apparaît comme une méthode novatrice pour l'étude des verres et des transitions vitreuses.

Il n'existe pas de théorie détaillée concernant le comportement des polymères dans l'infrarouge lointain. Naftaly et Miles [Naftaly & Miles, 2007] proposent d'utiliser le formalisme d'abord développé dans le cadre de l'étude de verres [Strom & Taylor, 1977] où l'on peut démontrer que

$$n(\nu)\alpha(\nu) = K(h\nu)^{\beta},$$

où K est une constante qui ne dépend que du matériau, h la constante de Planck, β un exposant montré être égal à 2 dans le cas du verre [Strom & Taylor, 1977] mais supposé variable dans [Naftaly & Miles, 2007]. Si cette explication peut paraître satisfaisante dans le cas de polymères présentés dans la partie précédente en régime de basses fréquences, où l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption variaient de façon monotone, son application devient plus problématique dans le cas du PDMS.

Dans le cas d'un processus linéaire d'interaction des photons avec les modes vibratoires, le coefficient d'absorption peut être factorisé comme suit :

$$\alpha(\nu) = C(\nu)g(\nu),$$

où $g(\nu)$ est la densité vibrationnelle d'états et $C(\nu)$ décrit le couplage entre les photons et les vibrations atomiques. Dans [Taraskin *et al.*, 2006] les auteurs ont montré que la fonction $C(\nu)$, dans le cas des milieux désordonnés, possède une forme universelle

$$C(\nu) = A + B\nu^2,$$

où seuls les coefficients A et B dépendent du matériau. Le premier terme, indépendant de la fréquence, est dû aux fluctuations de charge statiques non-corrélées provoquées par des irrégularités du milieu à moyenne et longue distance, alors que le deuxième provient du désordre structurel à courte échelle (intératomique) donnant naissance aux fluctuations de charge corrélées.

Le modèle de Debye considère un solide comme une collection d'oscillateurs harmoniques indépendants dont les pulsations caractéristiques sont celles des modes normaux [Debye, 1912]. Le nombre de ces oscillateurs étant très grand, les pulsations remplissent un quasi-continuum, et la densité de modes est alors proportionnelle à ν^2 [Ландау & Лифшиц, 1976; Landau & Lifshitz, 1984]. Néanmoins, la quantité $g(\nu)/\nu^2$, appelée densité d'états réduite, peut montrer des déviations du comportement prédit par le modèle de Debye ; il peut

s'agir, par exemple, des pics bosoniques, déjà mentionnés dans le cas du polyéthylène. De plus, il a été récemment remarqué que la densité d'états réduite, au delà des pics bosoniques, se comporte, dans le cas des verres, en $exp(-\nu/\nu_0)$; il a été également trouvé que la fréquence caractéristique ν_0 est corrélée à la fréquence du pic bosonique et ne dépend pas de la température [Chumakov *et al.*, 2004].

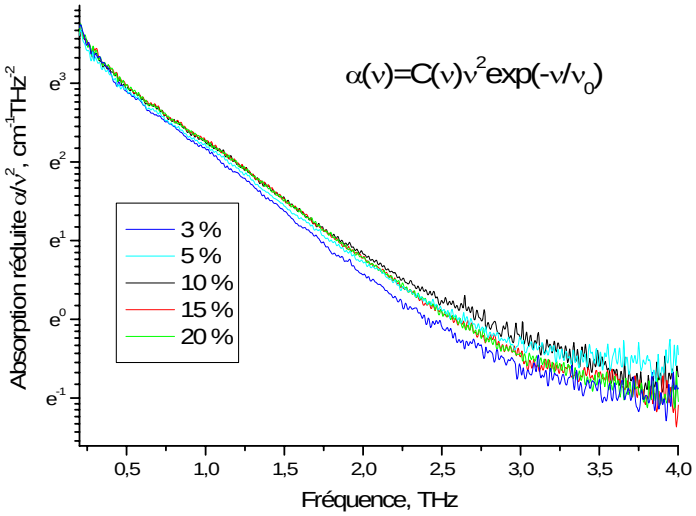


Figure 2.16

Le coefficient d'absorption divisé par le carré de la fréquence est proportionnel à la densité d'états réduite (cas du PDMS).

Taux de réticulation, %	A, $cm^{-1}THz^{-2}$	B, $cm^{-1}THz^{-8}$	ν_0, THz
3	46.1(5)	0.048(1)	0.603(6)
5	41.5(4)	0.042(1)	0.656(7)
10	44.4(4)	0.039(1)	0.664(7)
15	45.6(5)	0.029(1)	0.648(6)
20	45.0(5)	0.029(1)	0.649(6)

Tableau 2.2

Paramètres d'ajustement du coefficient d'absorption du PDMS en fonction du taux de réticulation.

Nous résultats expérimentaux montrent une dépendance semblable dans le cas du PDMS (figure 2.16). Ceci fait penser que l'absorption térahertz de ce matériau a pour origine sa

nature partiellement désordonnée et explique la ressemblance des spectres du PDMS dans les phases élastomère et vitreuse. La fréquence ν_0, proche 0.65 THz mais différente en fonction du taux de réticulation, correspond approximativement à la moitié de la fréquence résonnante (figure 2.13). Curieusement, le comportement au-delà de 2.5 THz indique que la fonction $C(\nu)$ devrait plutôt avoir la forme en

$$C(\nu) = A + B\nu^6 .$$

Les valeurs de A, B et ν_0 sont résumées dans tableau 2.2.

2.3. Spectroscopie de l'eau et des solutions ioniques aqueuses

Le milieu biologique est constitué de la solution dans de l'eau d'ions et de macromolécules (protéines, acides, lipides) [Alberts *et al.*, 2004]. Alors que pendant longtemps le rôle de l'eau dans les réactions biochimiques a été négligé, les molécules d'eau sont aujourd'hui reconnues en tant qu'acteurs majeurs des processus biochimiques [Chaplin, 2006]. Ainsi, une couche d'hydratation (c'est-à-dire une couche de molécules d'eau entourant une entité quelconque) est nécessaire à la flexibilité structurale des protéines dont l'activité est souvent liée à des transitions de conformation [Ball, 2008] ; de plus, la couche d'hydratation exhibe des propriétés dynamiques proches de celles d'état vitreux, ce qui protège la protéine qu'elle entoure en baissant le point de congélation [Bizzarri & Cannistraro, 2002]. Il semble également que l'hydratation des ions serait à l'origine de la sélectivité des canaux ioniques, les protéines qui assurent le transport des ions à travers la membrane cellulaire [Noskov & Roux, 2007].

Parmi les différentes méthodes d'études de l'interaction eau – biomolécule sont la diffusion de neutrons [Russo *et al.*, 2004], la résonance magnétique nucléaire [Halle, 2004], la spectroscopie optique ultrarapide [Zhang *et al.*, 2007] ainsi que les simulations numériques de dynamique moléculaire [Pizzitutti *et al.*, 2007]. Malgré ces études, les détails de l'interaction ne sont pas tous clairement identifiés. Dans cette perspective la spectroscopie térahertz dans le domaine temporel présente, par rapport aux techniques déjà existantes, un moyen complémentaire permettant d'accéder aux phénomènes à l'échelle picoseconde : l'intérêt de l'étude de la réponse diélectrique de l'eau liquide dans le régime térahertz réside dans le fait que cette propriété macroscopique peut nous renseigner sur la nature microscopique du fluide.

La première étape de ce travail sera ainsi l'étude du système le plus simple, à savoir la solution des ions dans de l'eau. Une autre motivation en est de comprendre l'origine du contraste ionique, un fondement physique de l'imagerie cellulaire térahertz, décrite par J.-B. Masson dans sa thèse [Masson, 2007] (voir également [Masson *et al.*, 2006a; Masson *et al.*, 2006b]).

2.3.1. Procédure expérimentale

La cuve (fournie par *Hellma*) utilisée pour faire des mesures spectroscopiques de l'eau et des solutions aqueuses est un cylindre de 13 mm de diamètre utile (ainsi, le diamètre est plus grand que la tache focale du faisceau térahertz) et de 100 µm de hauteur avec deux entrées (figure 2.17). En effet, compte tenu de la forte absorption de l'eau dans la région térahertz, une épaisseur très faible a été nécessaire ; en même temps, l'effet Fabry-Pérot (c'est-à-dire, les réflexions multiples aux interfaces) peut être négligé. La cuve possède des fenêtres en silice fondue de 2.45 mm d'épaisseur dont l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption ont été préalablement mesurée afin d'être inclus dans la procédure de traitement des spectres.

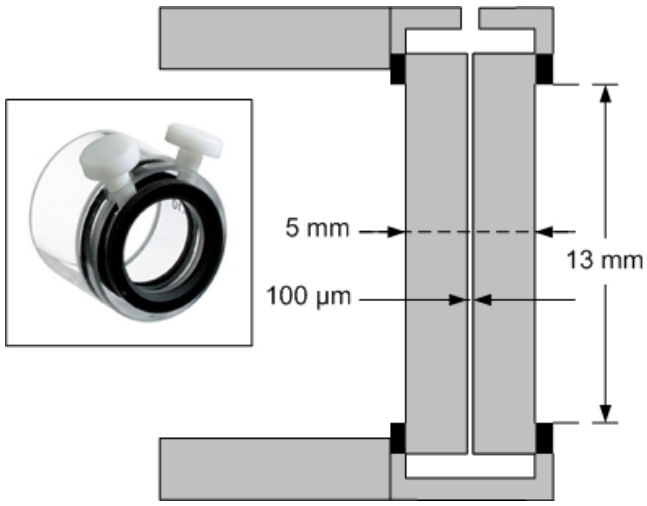


Figure 2.17

Cuve commerciale Hellma 121.000-QS *(photographie [Hellma France] et vue en coupe).*

Les caractéristiques spectrales de la silice fondue sont montrées sur la figure 2.18. Les données ainsi obtenues ont été ensuite interpolées à l'aide de polynômes de 9-ième degré et utilisées pour retrouver les coefficients de Fresnel du faisceau térahertz traversant la cuve

remplie d'une solution. L'épaisseur importante des fenêtres de la cuve permettait d'arrêter l'acquisition du signal térahertz avant l'arrivée du premier écho provenant de la réflexion aux interfaces air – silice ou eau – silice.

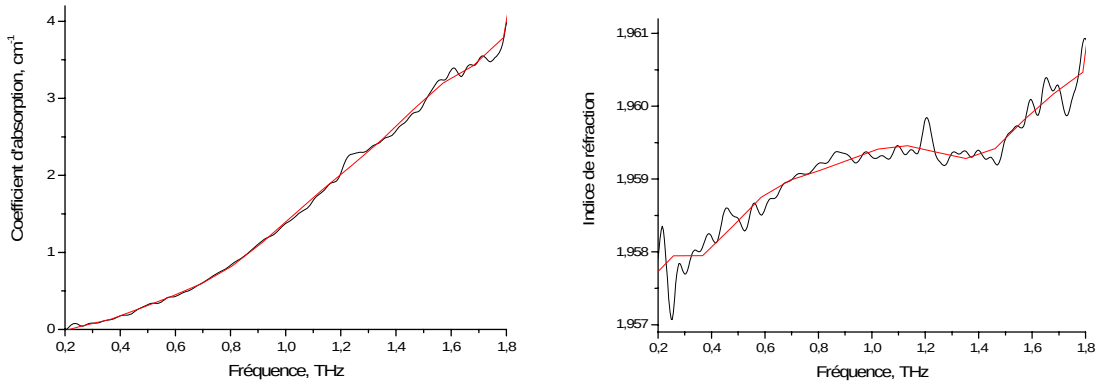


Figure 2.18

Coefficient d'absorption (en amplitude) et indice de réfraction de la silice fondue.

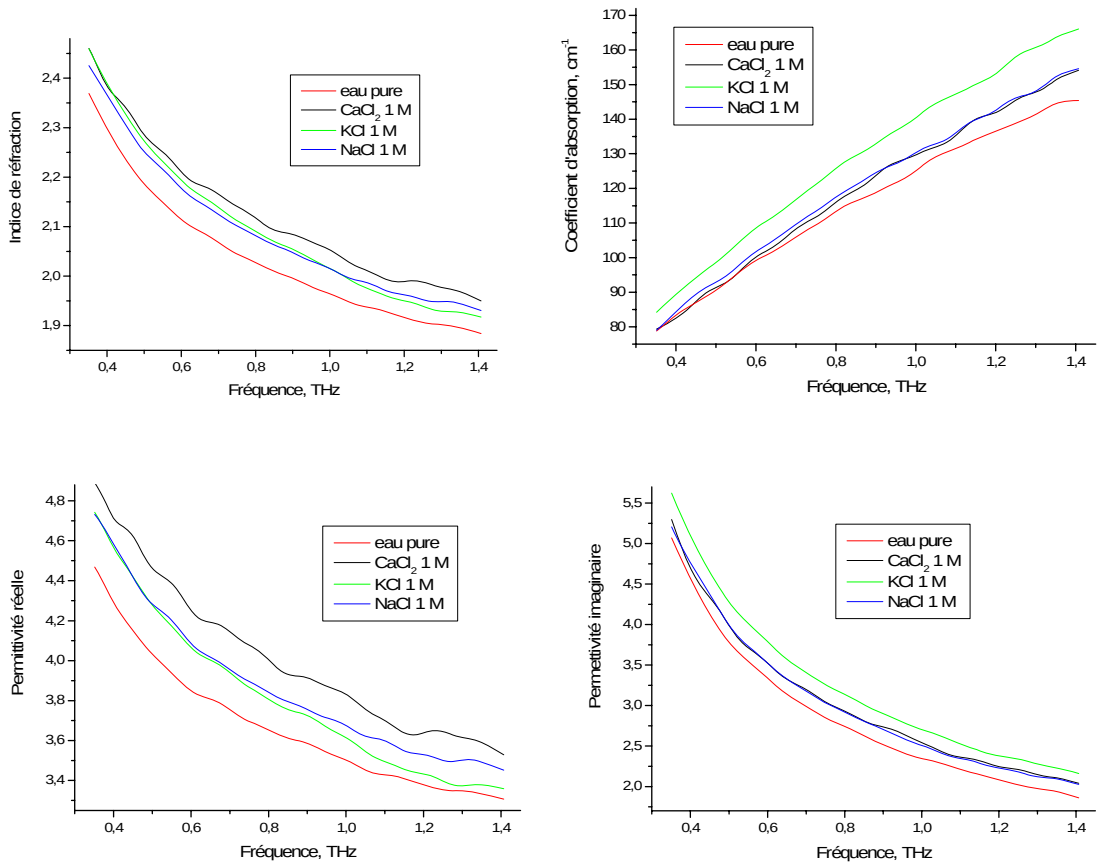


Figure 2.19

Indice de réfraction, coefficient d'absorption (en amplitude) et permittivités réelle et imaginaire de l'eau et des solutions aqueuses à 1 M de $CaCl_2$, KCl et NaCl.

L'une des principales difficultés des mesures expérimentales était de s'assurer de l'homogénéité de la solution aqueuse, notamment, de l'absence de bulles d'air à l'intérieur de la cuve et de l'absence d'adsorption du sel au niveau des parois. A cette fin, la cuve était abondamment rincée entre chaque mesure et passée au sonicateur avant l'expérience térahertz.

Nous avons effectué une étude systématique de l'eau et des solutions aqueuses de toutes les combinaisons possible des cations Na^+, K^+ et Ca^{2+} et des anions Cl^-, HCO_3^-, NO_3^-, I^-, SCN^- et $C_5H_8NO_4^-$ (glutamate, Glu^-). Le choix de ces sels était dicté d'une part, d'une volonté de comprendre l'origine du contraste ionique térahertz ; d'autre part, dans des expériences neurophysiologiques, on cherche souvent à remplacer certains ions par leurs équivalents afin d'isoler l'activité d'un type particulier de canal ionique ; il est alors nécessaire de comprendre la modification éventuelle dudit contraste [Suzuki *et al.*, 2006].

Certains résultats expérimentaux, portant sur les sels à base de Cl^-, les plus abondants dans le milieu biologique, sont montrés sur la figure 2.19. Nous voyons que les courbes de dispersion et d'absorption sont lisses, sans signatures spectrales apparentes, mais ne sont pas toutefois complètement homothétiques. Il en est de même pour les autres solutions aqueuses.

2.3.2. Modèle de Debye

En électromagnétisme, l'induction électrique $\vec{D}$ représente la façon dont le champ électrique externe $\vec{E}$ influe sur la réorganisation des charges électriques au sein d'un matériau donné, notamment à travers le déplacement des charges et la réorientation des dipôles électriques. La quantité qui lie le champ électrique et l'induction électrique est le tenseur de permittivité $\overline{\overline{\varepsilon}}$ qui est défini, à chaque fréquence donnée ω, comme suit :

$$\vec{D}(\omega) = \overline{\overline{\varepsilon}}(\omega)\vec{E}(\omega).$$

Dans le cas général, $\overline{\overline{\varepsilon}}(\omega)$ est un tenseur complexe de rang 2 ; il n'est que pour un matériau isotrope que $\overline{\overline{\varepsilon}}(\omega)$ devient une variable scalaire [Jackson, 1975].

Dans le domaine temporel, dans le cas d'un matériau linéaire et en prenant en compte des réponses non-instantanées du système, l'induction électrique peut être exprimé en fonction du champ électrique comme [Fröhlich, 1958]

$$\vec{D}(t) = \overline{\overline{\varepsilon}}_\infty \vec{E}(t) + \int_{-\infty}^{t} \overline{\overline{f}}(t-t')\vec{E}(t')dt'$$

où $\bar{\bar{f}}(t)$ est appelé fonction de relaxation et $\bar{\bar{\varepsilon}}_\infty$ caractérise une réponse instantanée du système. La permittivité complexe s'exprime alors comme

$$\bar{\bar{\varepsilon}}(\omega) = \bar{\bar{\varepsilon}}_\infty + \int_0^\infty \bar{\bar{f}}(t) e^{-i\omega t} dt .$$

En négligeant la différence entre les champs électriques macroscopiques et microscopiques, on peut montrer que la fonction de relaxation est proportionnelle à la dérivée de la fonction d'autocorrélation dipolaire

$$\bar{\bar{C}}_M(t) \equiv \left\langle \vec{M}(t)\vec{M}(0) \right\rangle ,$$

où $\vec{M}(t)$ est le moment dipolaire total [Williams, 1972] (cf. également plus bas).

Dans le modèle de relaxation dipolaire de Debye on représente la fonction de relaxation (dans la suite de l'exposé nous nous limitons au cas d'un milieu homogène et isotrope) comme une somme d'exponentielles

$$f(t) = \int_0^\infty \exp(-t/\tau) \frac{y(\tau)}{\tau} d\tau ,$$

où τ est le temps caractéristique et $y(\tau)$ la fonction de distribution des temps caractéristiques. Le temps caractéristique est le temps après lequel les moments dipolaires « oublient » l'influence d'un champ électrique extérieur et adoptent une configuration aléatoire [Debye, 1929]. Lorsqu'il est possible de découpler les modes de mouvement de dipôles moléculaires, l'intégrale se transforme en une somme discrète

$$f(t) = \sum_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1}}{\tau_i} \exp(-t/\tau_i) ,$$

avec comme paramètres des temps de relaxation τ_i et des permittivités ε_i. La permittivité complexe s'écrit alors

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1}}{1 + i\omega\tau_i} ,$$

soit, en explicitant les parties réelles et imaginaires,

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1}}{1 + \omega^2\tau_i^2} ,$$
$$\varepsilon''(\omega) = -\sum_i \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_{i+1})\omega\tau_i}{1 + \omega^2\tau_i^2} .$$

La permittivité complexe est souvent représentée sous la forme des diagrammes dits de Cole–Cole, où $\varepsilon'(\omega)$ est tracé selon l'axe des abscisses et $\varepsilon''(\omega)$ selon l'axe des ordonnées [Cole & Cole, 1941]. Ces diagrammes prennent une forme particulièrement simple et intuitive dans le cas du modèle de Debye à petit nombre de paramètres (voir plus bas, figure 2.20).

La relaxation de la polarisation dans un liquide polaire, décrite par la fonction de relaxation de Debye, provient du mouvement de réorientation des dipôles moléculaires. Plusieurs échelles de temps ont été trouvées dans le cas des molécules d'eau, soit expérimentalement, soit à l'aide de la simulation numérique ; néanmoins, il est souvent difficile d'en affirmer avec certitude la réalité physique et l'origine microscopique.

Dans le cas de l'eau pure, un processus de relaxation caractérisé par le temps de Debye τ_D de 8 ps environ à la température ambiante a été confirmé par des études expérimentales [Kindt & Schmuttenmaer, 1996; Ronne *et al.*, 1997; Buchner *et al.*, 1999] et théoriques [Laage & Hynes, 2007] ; il apparaît dans les modèles de Debye au comportement bi- et tri-exponentiel. Le temps τ_D correspond à un processus dynamique lent dont la fréquence caractéristique est donnée par $\nu_D = \frac{1}{2\pi\tau_D} \approx 0.02\,THz$ et qui est responsable d'une large dispersion spectrale et donc d'une bande d'absorption que nous observons dans la région térahertz. Le temps caractéristique τ_D décroît linéairement lorsque la température augmente (les données en fonction de la température sont compilées dans [Beneduci, 2008]). Ce processus lent dont la nature est encore problématique parait provenir des mouvements moléculaires collectifs et avoir lieu à de larges échelles spatiales. Il provient d'une réorganisation structurale du réseau de liaisons hydrogènes et probablement implique des rotations ou des translations de molécules d'eau.

Un deuxième temps caractéristique (de 1 ps environ à la température ambiante) est observé par la spectroscopie de relaxation diélectrique (*dielectric relaxation*, *DR* ; [Buchner *et al.*, 1999]), la diffusion de lumière dépolarisée [Conde & Teixeira, 1983], l'effet Kerr optique induit Raman (*Raman-induced optical Kerr effect*, *OKE* ; [Castner *et al.*, 1995]), la diffusion de neutrons quasi-élastique [Bellissent-Funel & Teixeira, 1991] et la spectroscopie pompe–sonde femtoseconde dans l'infrarouge moyen [Woutersen *et al.*, 1997]. A la différence du processus de relaxation lent, celui-ci parait être uni-moléculaire. Ce processus semble être également lié au processus de Grotthuss, un mouvement de proton avec un temps caractéristique de 1.5 ps à la température ambiante [Agmon, 1995]. Il a été montré que par rapport à la dynamique rotationnelle il existe deux types d'eau liquide correspondant aux dynamiques de réorientation lente (2.5–3 ps) et rapide (0.6–1 ps). De plus, il a été trouvé que

le mouvement de réorientation est couplé à la déformation des liaisons hydrogènes : la dynamique rapide est reliée aux molécules d'eau aux liaisons H faibles alors que la dynamique rapide à celles aux liaisons fortes.

Enfin, un troisième processus, le plus rapide, a lieu à des échelles de temps subpicosecondes (0.2 ps environ), mesurées expérimentalement à l'aide de la spectroscopie térahertz dans le domaine temporel [Kindt & Schmuttenmaer, 1996; Ronne *et al.*, 1997] mais aussi de la spectroscopie pompe–sonde à déplacement de pic (*pump-probe peak-shift spectroscopy*, *PPPS*) [Loparo *et al.*, 2004] et du déplacement de Stokes fluorescent dépendant du temps (*time-dependent fluorescence Stokes shift*, *TDFSS*) [Jimenez *et al.*, 1994] et également calculées par la méthode de dynamique moléculaire [Lawrence & Skinner, 2003]. Ce processus de réorientation rapide peut être expliqué par la libration des molécules d'eau. Il s'agit ici d'une fluctuation structurale à l'échelle moléculaire en présence d'une configuration intermoléculaire relativement stable. Cela est confirmé dans l'approche semi-phénoménologique développé par Gaiduk où l'on retrouve une rotation libre de molécules d'eau à 120 fs [Gaiduk & Crothers, 2006]. Le chercheur décrit ce processus comme un mouvement chaotique et coopératif des molécules en rotation qui traduit le caractère dynamique du réseau des liaisons hydrogènes que l'on ne peut plus voir comme un simple entassement de tétraèdres. Alors que la plupart de résultats expérimentaux convergent vers des valeurs de τ_D assez proches, il n'y a pas de consensus quant à la valeur numérique et la nature physique du temps caractéristique de ce processus rapide. De plus, sa dépendance en fonction de la température est assez mal étudiée.

En somme, la description de l'eau le plus souvent adoptée est celle d'un comportement de fonction de relaxation bi-exponentiel, caractérisé par deux temps de Debye, un lent (τ_D, 8 ps environ à la température ambiante) et un rapide (τ_2, 0.2–1 ps). Certains auteurs considèrent également un modèle de Debye à trois temps caractéristiques prenant en compte toutes les données expérimentales citées plus haut ($\tau_D \approx 8$ ps, $\tau_2^{(3)} \approx 1$ ps, $\tau_3 \approx 0.2$ ps).

Une autre question serait de savoir dans quelle mesure l'approximation de Debye est valable dans l'infrarouge lointain. En effet, on pourrait imaginer une contribution supplémentaire due à un processus résonant aux plus hautes fréquences. Ainsi, Kaatze avait envisagé l'existence d'une faible résonance à 1.5 THz qui n'a pas été confirmée [Kaatze, 1986] ; Mizoguchi et ses collaborateurs avait interprété le spectre de l'eau en termes d'une superposition d'un mode de Debye unique et deux oscillateurs harmoniques amortis, avec les bandes d'absorption à 1.8 et 5.7 THz [Mizoguchi *et al.*, 1992]. Plus tard, Liebe *et al.* ont

montré que la transition entre la relaxation de Debye et un processus résonnant se fait aux alentours de 2.5 THz et les deux régions ne se superposent pas [Liebe *et al.*, 1991]. Suivant ces auteurs [Liebe *et al.*, 1991; Ronne *et al.*, 1997], nous gardons un modèle de Debye bi-exponentiel comme base de description de l'eau et des solutions aqueuses. Les expressions pour les parties réelle et imaginaire de la permittivité complexe prennent alors la forme suivante :

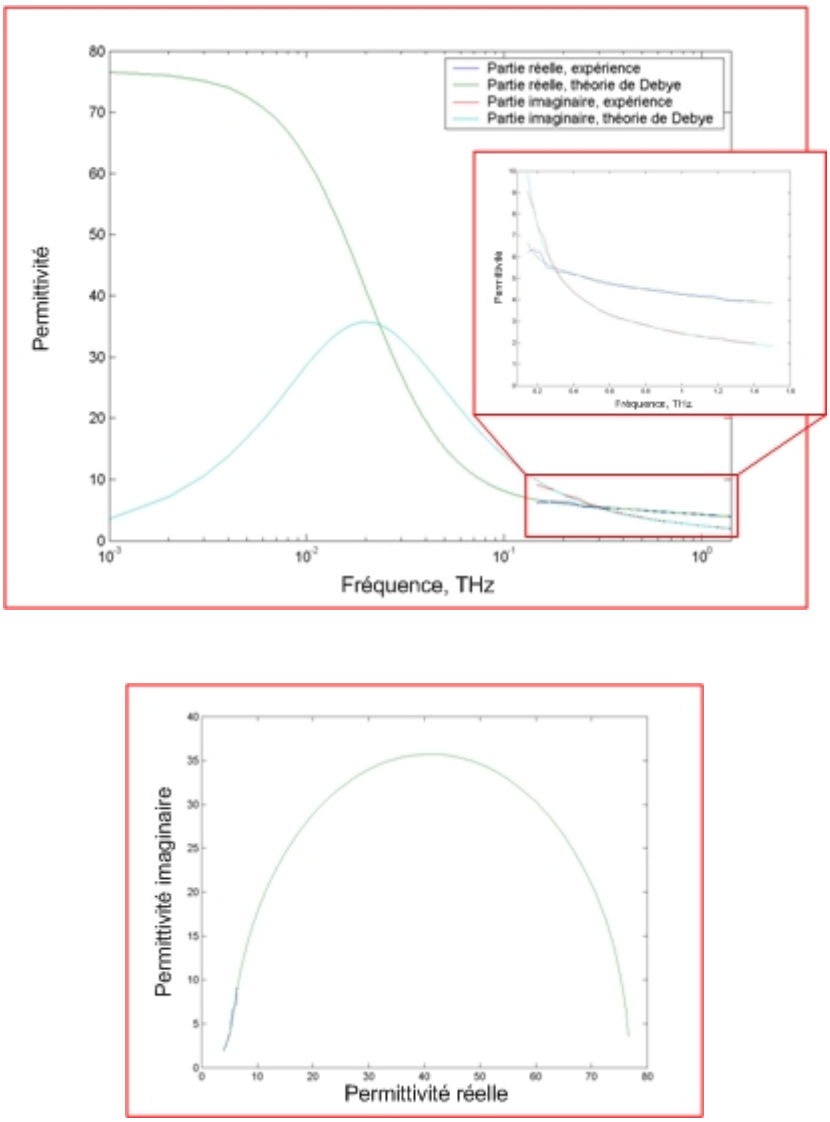


Figure 2.20

Permittivité complexe de l'eau pure dans le cadre du modèle de Debye à deux modes : son spectre et le diagramme de Cole – Cole.

	ε_0	ε_1	ε_2	τ_1, ps	τ_2, ps
Eau pure	77(4)	5.40(5)	3.3(2)	8.00(8)	0.19(1)
NaCl	63(3)	5.19(5)	3.1(2)	5.57(6)	0.12(1)
NaSCN	95(5)	5.22(5)	3.0(2)	8.09(8)	0.13(1)
$NaHCO_3$	65(3)	5.23(5)	2.7(1)	6.30(6)	0.11(1)
NaNO3	76(4)	5.29(5)	3.2(2)	6.89(7)	0.14(1)
NaI	41(2)	6.21(6)	4.4(2)	2.58(3)	0.18(1)
NaGlu	56(3)	4.98(5)	3.0(2)	5.19(5)	0.12(1)
KCl	58(3)	5.27(5)	2.9(1)	4.98(5)	0.13(1)
KSCN	78(4)	5.11(5)	2.7(1)	6.25(6)	0.11(1)
KHCO3	58(3)	5.53(6)	2.9(1)	5.56(6)	0.14(1)
KNO_3	71(4)	5.08(5)	2.6(1)	5.67(6)	0.11(1)
KI	70(4)	5.44(5)	3.2(2)	6.03(6)	0.18(1)
KGlu	61(3)	5.12(5)	3.1(2)	5.89(6)	0.13(1)
$CaCl_2$	79(4)	5.67(6)	3.4(2)	7.85(8)	0.17(1)
$Ca(SCN)_2$	64(3)	5.64(6)	3.3(2)	6.04(6)	0.16(1)
$Ca(NO_3)_2$	87(4)	5.86(6)	3.6(2)	8.70(9)	0.19(1)
CaI_2	89(4)	6.08(6)	3.6(2)	9.26(9)	0.25(1)

Tableau 2.3

Paramètres du modèle de Debye de la permittivité complexe de l'eau pure et des solutions ioniques aqueuses.

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{1+\omega^2\tau_D^2} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau_2^2},$$
$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_1)\omega\tau_D}{1+\omega^2\tau_D^2} - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty)\omega\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2}.$$

Un exemple de l'ajustement des parties réelles et imaginaires de la permittivité complexe de l'eau pure est donné sur la figure 2.20; la décroissance de la permittivité des liquides avec la fréquence dans le régime des grandes longueurs d'onde porte le nom de la dispersion anormale de Drude [Drude, 1897]. Nous voyons que seulement les ailes lointaines des courbes nous sont accessibles grâce aux techniques de la spectroscopie térahertz. Ceci est une source d'erreurs d'ajustement dont l'estimation par analyse bayesienne s'avère d'être compliquée à cause du nombre de paramètres important.

Pour résumer, la dynamique à l'échelle picoseconde implique des mouvements moléculaires collectifs conduisant à des changements de configuration et des modifications du réseau des liaisons hydrogènes. Cela entraîne la participation de nombreuses molécules d'eau et l'extension du processus à l'échelle spatiale supra-moléculaire. La « rotation uni-moléculaire » peut être également considérée comme processus collectif puisque la rupture des liaisons hydrogènes faibles implique plusieurs molécules d'eau dans le voisinage.

Ainsi, le but de ce travail était d'étudier la façon dont les paramètres du modèle de Debye évoluent en fonction de concentration (en termes de quantité et de qualité) des ions dans la solution aqueuse. Les paramètres du modèle de Debye appliqué à l'eau pure et aux solutions ioniques aqueuses (la concentration en est de 1 M sauf les glutamates où elle est de 0.1 M) extraits des données expérimentales térahertz sont résumés dans le tableau 2.3.

Nous constatons une forte dépendance des caractéristiques diélectriques en fonction de la nature des ions présents dans la solution. Ceci proviendrait d'une formation de couche d'hydratation dont la taille dépendrait de type d'ion qu'elle englobe. Néanmoins, il s'est avéré difficile de trouver un lien direct entre, par exemple, le rayon de van der Waals de l'ion et les données expérimentales. La situation physique réelle serait-elle plus complexe que l'image que nous en faisons ?

2.3.3. Effets de concentration

Pour aller plus loin, il serait intéressant d'étudier l'évolution de l'absorption des solutions ioniques en fonction de concentration du sel. A l'aide de la technique de spectroscopie térahertz dans le domaine temporel nous avons enregistré les signaux à la traversée d'une cuve de 100 μm d'épaisseur contenant des solutions de NaCl de concentration de 0 à 5 M. En utilisant le modèle de Debye à deux modes, nous avons pu observer la saturation de paramètres du modèle lorsque la concentration saline augmentait (figure 2.21).

Par ailleurs, nous avons pu montrer une erreur commise par Xu *et al.* dans un article récent consacré à l'étude d'absorption térahertz du chlorure de sodium et de l'hydrochlorure de guanidine [Xu *et al.*, 2007]. Les auteurs ont trouvé une extinction molaire deux fois inférieure par rapport aux mesures publiées par notre groupe et remis en question l'article fondateur démontrant les principes de l'imagerie térahertz par contraste ionique [Masson *et al.*, 2006b]. En faisant une étude systématique en fonction de la concentration nous avons ainsi pu montrer que la procédure d'extrapolation employée par Xu *et al.* n'est correcte que dans le régime linéaire de dépendance de l'absorption en fonction de concentration ionique,

c'est-à-dire seulement quand cette dernière est petite (jusqu'à 2M environ pour NaCl). Ainsi, pour les concentrations salines caractéristique du milieu biologique (voir le chapitre 3), l'absorption croit linéairement avec la molarité de la solution.

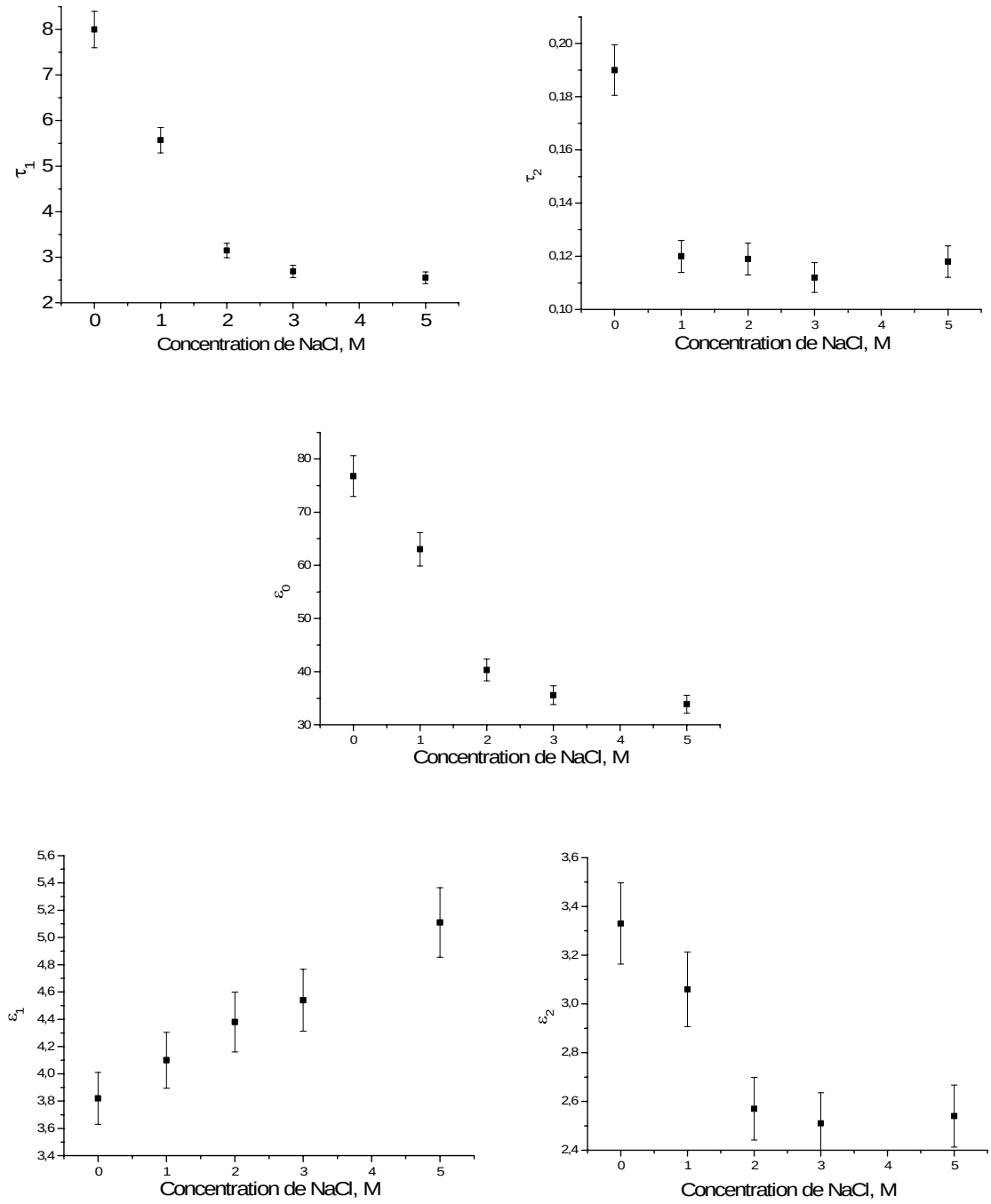


Figure 2.21

Paramètres du modèle de Debye à deux modes en fonction de concentration de NaCl.

2.3.4. Simulation numérique par dynamique moléculaire

Une approche complémentaire à celle présentée plus haut serait une simulation numérique de l'eau et des solutions aqueuses. En effet, ceci permettrait d'avoir accès à des données d'ordre microscopique, notamment de distinguer la dynamique des molécules d'eau libres (entourées par d'autres molécules d'eau) et des molécules formant des couches d'hydratation autour les ions.

La méthode de simulation numérique la plus courante dans le domaine de la physique des liquides est celle de la dynamique moléculaire. Elle consiste à considérer un nombre fini des molécules (la limitation principale reste la puissance des ordinateurs, donc le temps de calcul ; typiquement, il s'agit de quelques milliers de particules) dont les forces d'interactions sont données. Ensuite, en partant d'une configuration initiale générée aléatoirement ou résultant d'une simulation antérieure, on procède à la résolution des équations de Newton–Euler classiques, ce qui permet d'obtenir les positions des particules à l'instant de temps suivant, puis on réitère l'opération [Allen & Tildesley, 1987; Frenkel & Smit, 2002].

Les simulations de dynamique moléculaire de l'eau liquide et des solutions aqueuses de NaCl ont été effectuées à l'aide du programme *Moldy*, développé par Keith Refson et accessible sous licence publique générale *GNU* [Refson, 2000]. Des modifications nécessaires pour adapter le programme aux besoins de la spectroscopie térahertz ont été apportées par Rodolphe Vuilleumier (actuellement à l'Ecole Normale Supérieure, Paris).

Il existe un nombre considérable de modèles de l'interaction des molécules d'eau entre elles et avec les ions, allant des sphères dures [Patey & Valleau, 1975] ou du liquide de Stockmayer [Patey & Carnie, 1983] jusqu'aux potentiels obtenus à partir des simulations *ab initio* prenant en compte des effets quantiques [Impey *et al.*, 1983]. Plus le modèle est réaliste, plus de temps de calcul est nécessaire pour effectuer une simulation numérique. Pour la suite, nous avons choisi un modèle dans lequel toutes les interactions entre les particules i et j sont exprimées comme une somme du potentiel électrostatique de Coulomb

$$\varphi_{ij}\left(r_{ij}\right) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}},$$

où q_i et q_j sont leurs charges respectives, et un potentiel de Lennard – Jones du type

$$\varphi_{ij}\left(r_{ij}\right) = \varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right],$$

avec ε_{ij} et σ_{ij} les paramètres dépendant uniquement du type d'atome* : en effet, lorsque $i \neq j$ les règles de combinaison donnent [Hansen & McDonald, 1976]

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}\left(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}\right),$$
$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}}\,.$$

Ce type d'interaction est assez simple et permet d'avoir les résultats rapidement. Les paramètres du potentiel de Lennard – Jones utilisés sont résumés dans le tableau 2.4.

	ε, kJ/mol	σ, Å
O – O	2.6	3.1656
Na – Na	2.176	2.35
Cl – Cl	1.674	4.40
O – Na	2.3786	2.7578
O – Cl	2.0875	3.7828
Na – Cl	1.9097	3.375

Tableau 2.4

Paramètres du potentiel de Lennard–Jones
pour la solution aqueuse de NaCl [Berendsen et al., 1987; Smith & Dang, 1994].

La molécule d'eau a été représentée à l'aide du modèle *SPC/E* (*extended single-point charge*) proposé par [Berendsen *et al.*, 1987], avec les charges $q = 0.4238e$ et $-2q = -0.8478e$, où e est la charge d'électron, localisées sur les atomes d'hydrogène et d'oxygène respectivement à la distance de 0.1 nm (figure 2.22) ; dans ce modèle, l'angle de la liaison H–O–H est un angle tétraédrique de 109.47° (à comparer avec l'angle mesuré de 104.45° [Coulson & Eisenberg, 1966]).

Les interactions coulombiennes sont prises en compte utilisant la technique des sommes d'Ewald à trois dimensions : le potentiel électrostatique s'exprime comme une somme de deux contributions, à courte portée et à longue portée, chacune développée en série (pour plus de détails cf. [Allen & Tildesley, 1987]).

* Il faut faire attention aux notations : souvent il y a un facteur 4 qui précède ε_{ij} dans l'expression du potentiel de Lennard–Jones. Un autre facteur 4 peut provenir de la conversion de calories en joules.

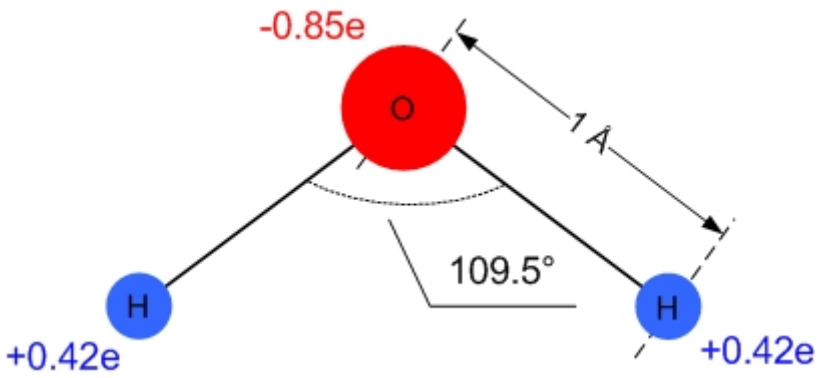


Figure 2.22

La molécule d'eau d'après le modèle SPC/E [Berendsen et al., 1987].

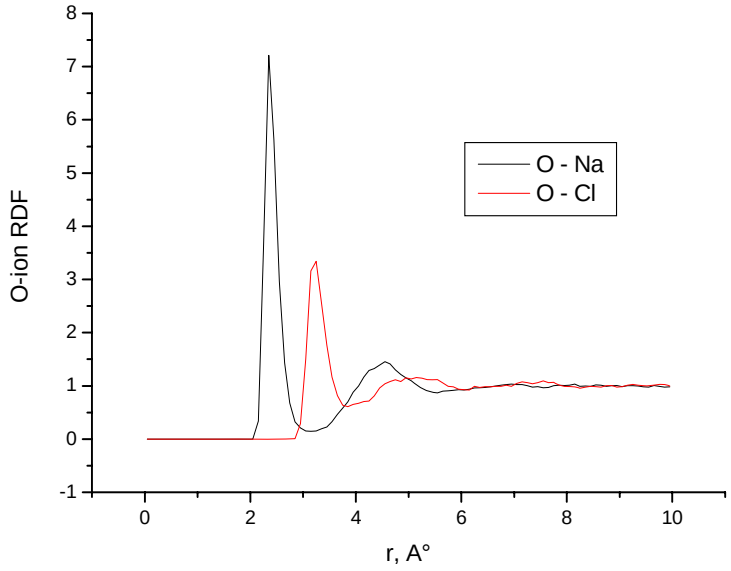


Figure 2.23

Fonctions de distribution radiale de la solution de NaCl aqueuse.

Il est intéressant dans un premier temps de considérer la fonction de distribution radiale (*radial distribution function*, *RDF*) $g_{ij}(r)$, une des données quantitatives les plus importantes caractérisant un système complexe, en particulier un liquide [Hansen & McDonald, 1976]. Elle est définie pour chaque distance r à partir d'une particule de type i comme le nombre dN_j de particules de type j présents dans la couche $(r, r + dr)$ divisé par la surface de la couche et normalisée par la densité des particules ρ_j [McQuarrie, 1976] :

$$g_{ij}(r)dr = \frac{dN_j([r, r+dr])}{4\pi r^2 \rho_j}.$$

Les fonctions de distribution radiales de paires O – Na et O – Cl obtenues à partir des simulations par dynamique moléculaire de la solution de NaCl dans l'eau à 1 M sont tracées en exemple sur la figure 2.23. Chaque courbe possède deux pics résonnants, ce qui signifie que les molécules d'eau s'organisent pour former deux couches d'hydratation autour des ions respectifs.

L'intégrale de la fonction de distribution calculée pour chaque résonance donne le nombre de coordination, c'est-à-dire le nombre des molécules d'eau dans la couche d'hydratation. Ces nombres sont 6.0 et 22.5 pour le sodium et 7.8 et 24.1 pour les ions chlorure. Curieusement, nous retrouvons une valeur de 4.5 environ pour le nombre de coordination de la paire O – O dans la première couche de solvatation. Cette valeur est en contradiction avec une représentation naïve du réseau de liaison hydrogène où chaque molécule d'eau est fortement liée avec quatre autres molécules mais en accord avec des résultats récents obtenus notamment par la dynamique moléculaire quantique qui suggèrent une présence « dynamique » d'une cinquième molécule dans la première couche de solvatation (cf. également [Vuilleumier & Borgis, 1997]).

Pour aller plus loin, nous avons la possibilité d'extraire à partir des trajectoires simulées la fonction d'autocorrélation dipôle – dipôle $C_M(t)$ défini plus haut comme

$$C_M(t) \equiv \langle M(t)M(0)\rangle,$$

la fonction d'autocorrélation courant – courant

$$C_J(t) \equiv \langle J(t)J(0)\rangle$$

et la fonction de corrélation croisée dipôle – courant

$$C_c(t) \equiv \langle M(t)J(0)\rangle = \langle J(t)M(0)\rangle,$$

où $M(t)$ et $J(t)$ sont le moment dipolaire et le courant respectivement. La permittivité et la conductivité complexe s'expriment en termes de fonctions de corrélations dans le cas des conditions aux limites périodiques comme suit :

$$\frac{\varepsilon(\omega)-1}{4\pi} = \frac{1}{3\Omega kT}\left(\langle M^2(0)\rangle + i\omega\int_0^\infty e^{i\omega t}C_M(t)dt + \int_0^\infty e^{i\omega t}C_c(t)dt\right),$$

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{3\Omega kT}\left(\int_0^\infty e^{i\omega t}C_J(t)dt + i\omega\int_0^\infty e^{i\omega t}C_c(t)dt\right),$$

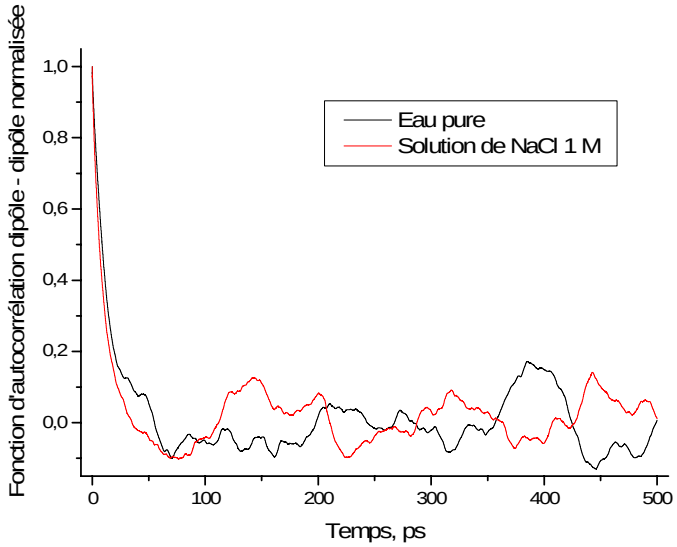


Figure 2.24

Fonction d'autocorrélation dipôle – dipôle pour l'eau pure et la solution aqueuse de NaCl à 1 M.

où Ω est le volume d'une cellule de calcul [Caillol *et al.*, 1986]. Il a été montré que la contribution de la corrélation croisée est négligeable dans la limite des basses fréquences : nous ne l'avons pas exclu des calculs mais une large erreur statistique ne permet pas d'estimer sa contribution aux spectres térahertz [Caillol *et al.*, 1986].

Les premiers résultats portant sur la fonction d'autocorrélation dipôle – dipôle sont montrés sur la figure 2.24. Les simulations ont été effectuées sur l'ensemble de 544 molécules d'eau (avec 10 ions de Na^+ et 10 ions de Cl^- pour la solution ionique), avec un pas de temps de 0.5 fs. Malgré cette résolution temporelle, nous ne retrouvons pas de comportement bi-exponentiel observé expérimentalement : il s'agit plutôt d'une décroissance exponentielle pure. Les temps caractéristiques sont de 13.04±0.05 ps et 9.49±0.04) ps pour l'eau pure et la solution de NaCl respectivement ; les constantes ε_0 sont égales à 72 et à 53 respectivement, en bon accord avec les tendances de la figure 2.21.

* * *

Une étude systématique de l'évolution des propriétés des solutions ioniques aqueuses avec la température pourrait apporter une information supplémentaire quant à la nature des mouvements moléculaires. De même, il serait intéressant de continuer ce travail en utilisant des molécules toujours « d'intérêt biologique » plus complexes, tels que des molécules hydrophobes, des sucres ou des protéines, dans le but de comprendre plus profondément

l'interaction entre un substrat biomoléculaire et sa couche d'hydratation. La spectroscopie térahertz dans le domaine temporel s'avère dans ce cas un outil complémentaire par rapport aux techniques infrarouges ultrarapides ou la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire.

2.4. Spectroscopie des plasmons-polaritons de surface

Ces dernières années, le développement des nanotechnologies a suscité le désir de traiter et utiliser les photons de la même manière que les électrons dans les solides. La communauté scientifique a commencé à s'intéresser aux propriétés photoniques des matériaux, aux possibilités de localiser la lumière dans un volume étroit ce qui a entraîné l'apparition de nouveaux domaines, tels l'électrodynamique quantique en microcavités [Walther *et al.*, 2006], l'optique du champ proche [Ohtsu & Hori, 1999] ou la plasmonique [Ozbay, 2006].

Cette partie est consacrée à l'étude spectroscopique des plasmons-polaritons de surface excités sur les plaques métalliques possédant une structure périodique d'ouvertures de taille caractéristique inférieure à la longueur d'onde. Le phénomène de transmission électromagnétique dite extraordinaire est présenté, son évolution en fonction de la taille et de la profondeur d'ouvertures est étudiée.

L'utilisation de la physique des ondes évanescentes dans les sondes de champ proche devra permettre d'augmenter la résolution en imagerie térahertz pour un rapport signal sur bruit donné (ou l'inverse ; [Ono *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2008]).

2.4.1. Transmission électromagnétique extraordinaire

La transmission extrêmement petite des ouvertures dont la taille descendait en dessous la longueur d'onde semblait être une contrainte fondamentale à la manipulation de la lumière à l'échelle nanométrique... jusqu'en 1998 quand, lors de l'étude des propriétés optiques des cavités cylindriques submicrométriques dans les films métalliques, Ebbesen et son équipe ont découvert un nouvel effet d'interaction de la lumière avec des métaux structurés [Ebbesen *et al.*, 1998] : il consiste dans le fait que la transmission de la lumière à travers un réseau périodique de trous de dimensions inférieures à la longueur d'onde percés dans une plaque métallique fine est sensiblement supérieure à celle prédite par la théorie de diffraction habituelle [Bethe, 1944; Bouwkamp, 1954], le phénomène qui a reçu le nom de transmission

électromagnétique extraordinaire (*extraordinary electromagnetic transmission*, *EET*, ou transmission optique extraordinaire, *extraordinary optical transmission*, *EOT*, dans le visible) [Ebbesen *et al.*, 1998; Masson *et al.*, 2008]. Le travail d'Ebbesen *et al.* a vraiment ressuscité l'intérêt pour ce domaine de physique (d'après [*Thomson reuters: Web of science*, 2009], presque 2000 articles scientifiques sur ce sujet ont paru depuis la première publication du groupe), même si les systèmes semblables étaient déjà connus dans le régime des ondes radio à partir de la fin des années 1960 sous le nom de surfaces à fréquence sélective (*frequency-selective surface*, *FSS*) [Schennum, 1973] ou de grilles inductives (*inductive grid*) [McPhedran & Maystre, 1977].

Des études récentes ont montré que le phénomène de transmission extraordinaire à travers des réseaux de trous de la taille inférieure à la longueur d'onde est présent dans toute la gamme des ondes électromagnétiques, de l'ultraviolet [Ekinci *et al.*, 2007] en passant par le visible [Barnes *et al.*, 2003], l'infrarouge [Williams *et al.*, 2003] et la zone térahertz [Qu *et al.*, 2004] jusqu'à la région des ondes millimétriques [Beruete *et al.*, 2004], c'est-à-dire pour les métaux les plus conducteurs.

Plusieurs explications théoriques ont été proposées afin d'élucider l'origine de cet effet, notamment celle basée sur la formation de plasmons-polaritons de surface (*surface plasmon polariton*, *SPP*) [Barnes *et al.*, 2003] ou l'interférence d'ondes évanescentes composites diffractées (*composite diffracted evanescent waves*, *CDEW*) [Lezec & Thio, 2004], ainsi que la diffraction dynamique [Treacy, 1999; Treacy, 2002], les résonances de modes guidés [Cao & Lalanne, 2002] ou les ondes quasi-cylindriques [Liu & Lalanne, 2008]. L'établissement du modèle basé sur la notion des plasmons-polaritons de surface comme l'explication unique du phénomène de transmission extraordinaire a été un fruit des débats animés au sein de la communauté scientifique (cf. par exemple [Garcia-Vidal *et al.*, 2006; Gay *et al.*, 2006]). Une confirmation expérimentale peut être trouvée dans le fait que l'apparition de la résonance ne dépend que du matériau à la surface du réseau étudié, mais pas de celui de l'intérieur [Grupp *et al.*, 2000] : cela permet de procéder à l'optimisation indépendante des propriétés optiques et mécaniques à la surface et dans le volume des plaques métalliques lors de l'application technologique.

A part son intérêt fondamental, le phénomène de transmission électromagnétique extraordinaire peut trouver des applications dans la photolithographie, les instruments électrooptiques, tels que les filtres ajustables en longueur d'onde, les modulateurs optiques, les écrans plats et la microscopie en champ proche [Kim *et al.*, 1999]. C'est précisément cette dernière application qui nous a motivé à explorer plus profondément la physique des

plasmons-polaritons de surface, dans le but de développer des nouvelles sondes de champ proche utilisables pour le dispositif de microscopie térahertz (voir le chapitre 3). Parmi les applications plus classiques des plasmons de surface, nous pouvons citer un changement de l'indice de réfraction d'un matériau diélectrique déposé sur un réseau métallique ce qui permet de contrôler l'amplitude et la longueur d'onde du rayonnement transmis.

De façon générale, l'étude des réseaux périodiques métalliques s'inscrit dans le cadre de la recherche sur les métamatériaux, c'est-à-dire des matériaux artificiels dont on peut contrôler les propriétés électromagnétiques non en modifiant leur composition chimique mais en modulant leur structure géométrique. Souvent ils possèdent un arrangement périodique de motifs de dimensions inférieures à la longueur d'onde qui interagissent avec le champ électromagnétique incident et produisent une réponse collective non-triviale. Les applications prometteuses de tels métamatériaux incluent la fabrication des super-lentilles ou des boucliers occulteurs [Pendry, 2000; Smith *et al.*, 2000].

2.4.2. Plasmons-polaritons de surface

Alors que les plasmons sont des quasi-particules qui représentent les oscillations quantifiées du plasma d'électrons dans le volume du milieu conducteur, les plasmons de surface sont confinés à l'interface métal – diélectrique où ces excitations collectives de la densité électronique se couplent avec la lumière pour former des polaritons, à savoir des plasmons-polaritons de surface [Ritchie, 1957]. D'après le modèle de Drude qui essentiellement considère un milieu conducteur comme un gaz d'électron libres, la permittivité complexe est donnée par la relation

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2},$$

où ω_p est la fréquence propre des plasmons volumiques

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}},$$

avec n la densité d'électrons libres, e leur charge, m leur masse, ε_0 la permittivité du vide [Drude, 1900].

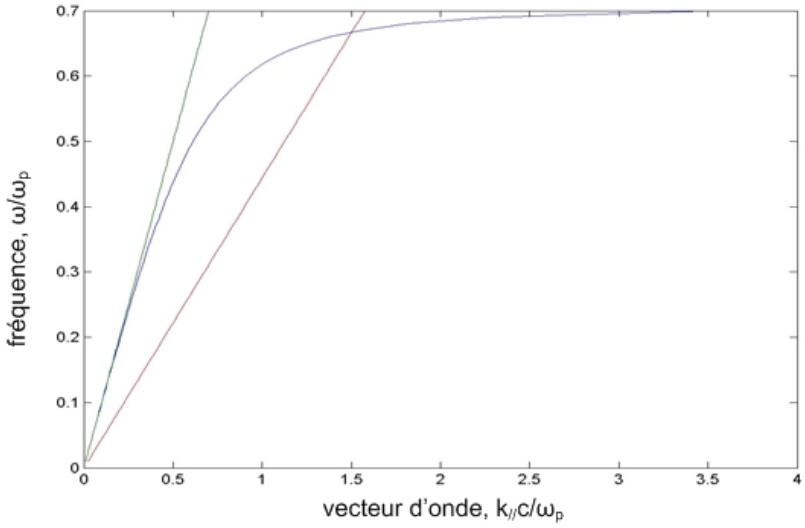


Figure 2.25

Relation de dispersion d'un plasmon-polariton de surface (courbe bleue) et des ondes se propageant dans l'air (en vert) et dans la silice fondue (en rouge).

On peut montrer que la relation de dispersion de modes électromagnétiques à l'interface de deux milieux de permittivité ε_1 et ε_2 prend la forme

$$k_{//} = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}},$$

où $k_{//}$ est la composante du vecteur d'onde parallèle à l'interface [Raether, 1988]. La relation de dispersion dans le cadre du modèle de Drude est montrée sur la figure 2.25 (courbe bleue) ; les lignes verte et rouge représentent la relation de dispersion d'une onde lumineuse se propageant dans l'air ($\varepsilon_2 = 1$) ou dans de la silice fondue ($\varepsilon_2 = 2.25$) respectivement.

Nous voyons que le couplage entre un plasmon-polariton de surface et la lumière n'est possible que si cette dernière se propage dans un milieu d'indice différent de 1 : typiquement, il s'agit d'un prisme en silice fondue en configuration de réflexion totale atténuée d'Otto [Otto, 1968] ou de Kretschmann – Raether [Kretschmann & Raether, 1968] (pour plus de détails cf. [Raether, 1988]). Une autre solution consiste à utiliser un milieu périodique, par exemple un réseau de diffraction dont le réseau réciproque sert à compenser la différence entre les vecteurs d'onde de l'onde lumineuse et du plasmon [Teng & Stern, 1967].

Pour les nombres d'onde élevés, la fréquence du plasmon-polariton de surface s'approche d'une valeur limite $\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\varepsilon_2}}$ appelée fréquence de plasmon de surface ; le mode correspondant est quasi-électrostatique et correspond au plasmon de surface proprement

dit. Dans le cas de basses fréquences le vecteur d'onde du plasmon-polariton de surface est proche de celui de lumière et l'onde est faiblement localisée : on parle alors d'une onde de Zenneck–Sommerfeld [Zenneck, 1907; Sommerfeld, 1909]. Son existence, plus étudiée dans le cas des ondes radio, a été démontrée expérimentalement dans le régime térahertz à l'aide de la spectroscopie dans le domaine temporel [Saxler *et al.*, 2004].

Il faut noter également que lorsque nous généralisons le modèle de Drude et considérons des métaux non-parfaits avec

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)},$$

où τ est le temps de relaxation, la relation de dispersion devient plus complexe, avec des modes de fuite propagatifs qui apparaissent dans la zone de fréquence entre ω_{sp} et ω_p jusque-là réservée aux ondes évanescentes (pour plus de détails cf. [Maier, 2007]).

En 2004 Pendry *et al.* ont montré que des modes de surface électromagnétiques « imitant » les plasmons-polaritons de surface apparaissent même dans le cas d'un conducteur parfait à condition que sa surface possède une structure périodique [Pendry *et al.*, 2004]. Par exemple, dans le cas d'un réseau carré de période d d'ouvertures carrées de côté a, le système peut être considéré comme un milieu homogène mais anisotrope avec la permittivité dans le plan parallèle à l'interface

$$\varepsilon_{//}(\omega) = \frac{\pi^2 d^2}{8a^2}\left(1 - \frac{\omega_{ssp}^2}{\omega^2}\right),$$

avec $\omega_{ssp} = \dfrac{\pi c}{a}$; nous remarquons tout de suite que cette fréquence coïncide avec la fréquence de coupure d'un guide d'onde de section carrée (cf. plus bas). La relation de dispersion des ondes surfaciques, que les auteurs ont appelé *spoof plasmons* (plasmons-imposteurs)*, ressemble alors à celle des plasmons-polaritons de surface lorsque l'on remplace ω_p par ω_{ssp}. Ainsi, même si la surface d'un conducteur parfait ne peut pas porter de modes localisés, la présence d'ouvertures ou d'une autre structure régulière provoque l'apparition d'un état lié en augmentant fortement la profondeur de pénétration du champ dans le métal. Dans la suite de l'exposé, par abus de langage, nous allons appeler les plasmons-polaritons de surface imposteurs – plasmons de surface (*surface plasmons*, *SP*) tout court

* Dans la littérature on trouve également une appellation de plasmons-polaritons de surface à conception (*designer surface plasmons-polaritons*) [Hibbins *et al.*, 2005].

(dans les publications nous nous limitons à parler simplement d'ondes de surface (*surface waves*), afin d'éviter tout débat venant de confusion entre les « vrais » plasmons et les plasmons-imposteurs).

L'excitation d'un plasmon de surface dans un réseau métallique périodique a lieu lorsqu'une partie de la quantité de mouvement des photons incidents est récupéré par le réseau :

$$\vec{k}_{//} = \vec{k}_{SP} + \vec{G}_{mn},$$

où $\vec{k}_{SP}$ est le vecteur d'onde du plasmon de surface et $\vec{G}_{mn}$ est le vecteur du réseau réciproque dont le module, qui, dans le cas d'un réseau carré à deux dimensions (figure 2.26), s'exprime comme

$$\left|\vec{G}_{mn}\right| = \frac{2\pi}{L}\left(m^2 + n^2\right),$$

avec L la période du réseau, m et n des nombres entiers.

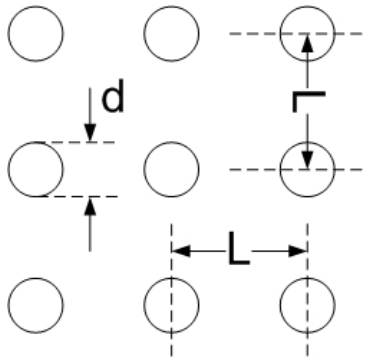


Figure 2.26

Plaque métallique à ouvertures circulaires.

On peut montrer que les fréquences résonnantes des plasmons de surface à l'interface d'un matériau diélectrique et d'un métal de permittivités complexe ε_d et ε_m respectivement sont données, dans le cas de l'incidence normale par

$$v_{SP}^{(m,n)} = \frac{c}{2\pi}\left|\vec{G}_{mn}\right|\left(\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}\right)^{-1/2},$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide [Ghaemi *et al.*, 1998]. Cette expression est simplifiée dans la région térahertz où les permittivités de métaux dépassent de quelques ordres

de grandeurs celles des diélectriques (par exemple, $\varepsilon_m = -1.24\times10^4 + 1.31\times10^5 i$ pour le nickel à 1 THz, d'après l'extrapolation proposée par [Ordal *et al.*, 1985]) :

$$\nu_{SP}^{(m,n)} \approx \frac{c}{2\pi}\left|\vec{G}_{mn}\right|\varepsilon_d^{-1/2}.$$

Dans le cas d'un réseau carré nous obtenons ainsi

$$\nu_{SP}^{(m,n)} \approx \frac{c}{L}\left(m^2+n^2\right)\varepsilon_d^{-1/2}.$$

Ces fréquences, caractérisées par deux nombres entiers positifs m et n, portent le nom de fréquences de Bloch. Elles décrivent une situation idéale d'un réseau de trous infiniment petits, dont on peut négliger la taille. Lorsque la taille de trous augmente (mais reste toujours en dessous de la longueur d'onde) les fréquences résonnantes dévient de leurs valeurs initiales d'après un mécanisme décrit plus bas.

Pour mesurer la transmission électromagnétique extraordinaire nous avons utilisé le dispositif de spectroscopie térahertz dans le domaine temporel décrit au début de ce chapitre. Les réseaux de trous ont été fabriqués, dans un premier temps, en nickel, un matériau magnétique, par la méthode d'électroformage, ensuite en acier inoxydable prédécoupé par ablation laser ou perçage mécanique pour les épaisseurs plus importantes. L'utilisation d'électroformage est adéquate dans le cas de plaques métalliques très fines où il est possible d'obtenir un échantillon relativement homogène en épaisseur. Lorsque l'épaisseur de la plaque augmente, les inhomogénéités du champ électrique et du flux d'ions donnent des échantillons bombés avec une forte dispersion des dimensions de trous et d'épaisseurs.

En plaçant une plaque métallique percée de trous sur un support aimanté dans le plan focal de la cavité gaussienne formée par le faisceau térahertz, nous mesurons le signal transmis et le comparons à un signal de référence. Le rapport de leurs transformées de Fourier fournit une transmission absolue en champ en fonction de la fréquence. Un spectre de transmission typique est présenté sur la figure 2.27. Il s'agit ici d'une plaque d'acier de h = 12.5 μm d'épaisseur percé de trous de d = 250 μm de diamètre et disposés en réseau carré de L = 600 μm de période.

Nous pouvons constater la présence de trois contributions résonnantes correspondants aux modes de Bloch (1,0), (1,1) et (2,0) à 0.469 THz, 0.650 THz et 0.985 THz respectivement. La première résonance est divisée en deux par un creux que nous pouvons

attribuer à ce qu'on appelle une anomalie de Wood-Rayleigh* [Wood, 1902]. Cette dernière est surtout connue dans les réseaux de diffraction (analogue aux réseaux que nous étudions ici mais à une dimension) [Hessel & Oliner, 1965] et se présente comme un minimum dans le spectre de transmission aux longueurs d'onde dites de Rayleigh et données par [Rayleigh, 1907]

$$\lambda_R = \frac{L}{m^2 + n^2} \varepsilon_d^{1/2} \; ;$$

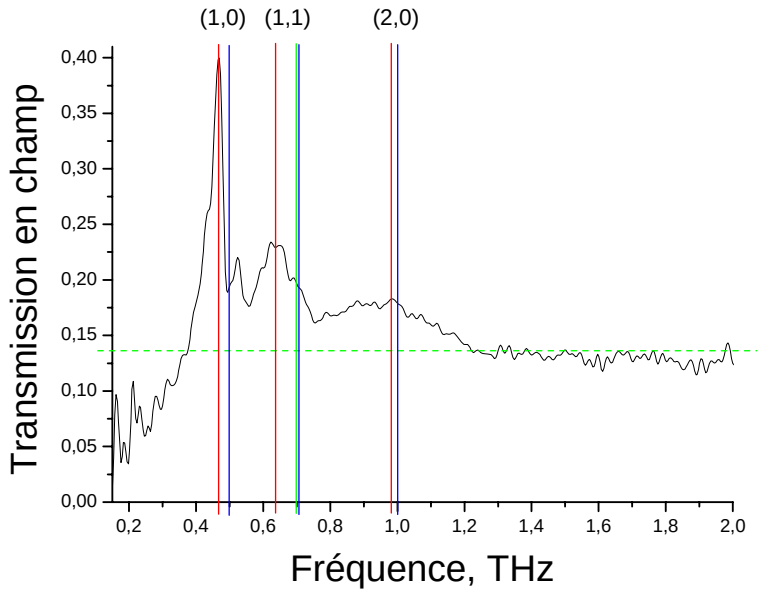


Figure 2.27

Spectre de transmission typique. Les positions théoriques des pics sont montrées en bleu, les positions trouvées expérimentalement en rouge. En vert, la fréquence de coupure (trait plein) et le rapport de surface géométrique (en pointillé).

dans le cas des conducteurs presque parfaits, en particulier, des métaux dans la zone térahertz, les longueurs d'onde de Rayleigh coïncident avec les fréquences de Bloch. L'anomalie de Wood–Rayleigh est un minimum de transmission qui provient de l'apparition d'un nouvel ordre spectral et de la redistribution de la puissance diffractée (pour une discussion plus

* Hessel et Oliner ont classé les anomalies de Wood originales en deux catégories [Hessel & Oliner, 1965]. La première correspond à celles dont il s'agit ici et qu'il convient d'appeler anomalies de Wood–Rayleigh, suite à une analyse de ce phénomène faite par lord Rayleigh [Rayleigh, 1907]. La deuxième catégorie comprend les « anomalies résonnantes » liées à l'apparition des modes guidés dans les réseaux de diffraction.

détaillée cf. [Hessel & Oliner, 1965]). Il faut noter qu'il s'agit ici d'un premier cas d'observation de l'anomalie de Wood séparément de la résonance de transmission extraordinaire ; la cause en est dans l'étroitesse du minimum de transmission et sa forte dépendance de la géométrie de l'onde incidente.

2.4.3. Modèle de Fano

Le caractère asymétrique des résonances observées incite à chercher l'explication à ce phénomène à l'aide du modèle de Fano, au début développé par son auteur lors de l'étude des phénomènes d'auto-ionisation des atomes d'hélium [Fano, 1961] et étendu depuis à de nombreux autres domaines tels que les fils quantiques, le transport mésoscopique etc. [Ryu & Cho, 1998; Bandopadhyay *et al.*, 2004]. Dans le cadre de ce modèle quantique, on considère l'interaction d'un continuum énergétique d'états avec un état isolé : la coïncidence exacte des énergies des configurations différentes ne permet pas d'appliquer la théorie de perturbation conventionnelle.

L'application de ce modèle à la transmission électromagnétique extraordinaire a été proposée pour la première fois dans [Genet *et al.*, 2003]. De nombreux auteurs les ont suivis, tous faisant une approximation assez forte ; pourtant, nous avons pu mettre en évidence qu'elle n'est pas valable dans ce cas. Ce sujet fait partie du travail de thèse de J.-B. Masson et a été largement discuté dans son manuscrit de thèse [Masson, 2007]. Nous nous limitons ici à en résumer les grandes lignes (voir également [Masson *et al.*, 2008; Masson *et al.*, 2009] présentés dans l'annexe 2).

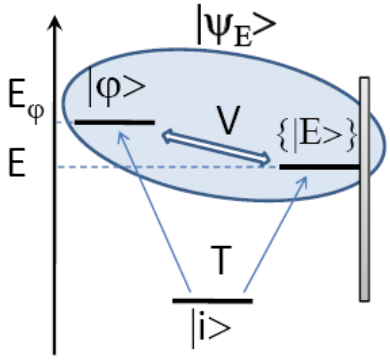


Figure 2.28

Modèle de Fano de l'interaction entre un niveau résonnant et un continuum.

Lorsque la lumière arrive sur un réseau de trous, elle a deux voies de transmission possibles. La première, directe, est la diffraction par les ouvertures de taille inférieures à la longueur d'onde. La deuxième possibilité consiste en un couplage avec une onde de surface à travers la structure périodique de la plaque métallique. Nous voyons donc qu'il s'agit d'une interférence de deux contributions, résonnante (définie par le modèle de Bloch) et non-résonnante (consistant en diffraction de Bethe–Bouwkamp) (figure 2.28).

Le système quantique est modélisé par un état fondamental $|i\rangle$ et un état excité $|\psi_E\rangle$ d'énergie *E*. Ce dernier résulte du couplage entre un continuum d'états non-dégénérés $\{|E\rangle\}$ et un niveau discret non-dégénéré $|\varphi\rangle$, dont l'énergie E_φ appartient au continuum d'énergies des états $|\psi_E\rangle$. En absence de couplage entre $\{|E\rangle\}$ et $|\varphi\rangle$, le système est décrit par un hamiltonien non-perturbé H_0 dont les éléments de matrice sont [Cohen-Tannoudji *et al.*, 2001]

$$\begin{aligned}\langle\varphi|H_0|\varphi\rangle &= E_\varphi \\ \langle E|H_0|E'\rangle &= E\delta(E-E') \\ \langle\varphi|H_0|E\rangle &= 0.\end{aligned}$$

Lorsque nous introduisons un couplage de potentiel *V*, le hamiltonien total du système devient

$$H = H_0 + V\ ,$$

avec les éléments de matrice non-diagonaux

$$V(E) \equiv \langle E|H|\varphi\rangle = \langle E|V|\varphi\rangle\ .$$

Les états $\{|E\rangle\}$ et $|\varphi\rangle$ ne sont plus des états propres du hamiltonien perturbé : les nouveaux vecteurs propres, que nous notons $\{|\psi_E\rangle\}$, peuvent être décomposés selon

$$|\psi_E\rangle = a(E)|\varphi\rangle + \int dE' b(E,E')|E'\rangle\ .$$

On peut montrer que les coefficients *a(E)* et *b(E,E')* s'expriment de la façon suivante [Fano, 1961] :

$$\begin{aligned}a(E) &= \frac{1}{\pi V(E)}\sin\Delta(E), \\ b(E,E') &= \frac{V(E')}{\pi V(E)(E-E')}\sin\Delta(E) - \delta(E-E')\cos\Delta(E),\end{aligned}$$

où

$$\Delta(E) \equiv -arc\cot(\varepsilon(E)),$$
$$\varepsilon(E) \equiv \frac{E - E_0 - \Gamma(E)}{\pi|V(E)|^2},$$
$$\Gamma(E) \equiv p.p.\int dE' \frac{|V(E')|^2}{E - E'},$$

p.p. désignant la partie principale de l'intégrale. La fonction *Δ(E)* représente un décalage de phase introduit par un couplage entre le continuum et l'état discret ; la fonction *Γ(E)* est une transformée de Hilbert du potentiel de couplage au carré et représente, *grosso modo*, un décalage de la résonance par rapport à la valeur initiale E_φ..

La transmission à travers un réseau périodique de trous *T(E)* est donnée par la probabilité de transition de l'état initial $|i\rangle$ vers l'état final $|\psi_E\rangle$, à savoir $|\langle\psi_E|T|i\rangle|^2$, normalisée par la probabilité de transmission en absence de couplage $|\langle E|T|i\rangle|^2$. D'après [Fano, 1961], nous obtenons alors ce que l'on appelle un profil de Fano

$$T(E) \equiv \frac{|\langle\psi_E|T|i\rangle|^2}{|\langle E|T|i\rangle|^2} = \frac{[q(E) + \varepsilon(E)]^2}{1 + \varepsilon^2(E)},$$

où

$$q \equiv \frac{\langle\varphi|T|i\rangle + p.p.\int dE' \frac{\langle\varphi|H|\psi_{E'}\rangle\langle\psi_{E'}|T|i\rangle}{E - E'}}{\pi V^*(E)\langle\psi_E|T|i\rangle}$$

porte le nom de coefficient de Breit–Wigner ; son interprétation physique est difficile et il est souvent considéré comme un des paramètres d'ajustement.

Généralement, le potentiel de couplage *V(E)* est supposé indépendant de l'énergie *E*. Ceci n'est pourtant pas justifié. En approximant l'état isolé par le modèle d'oscillateur harmonique, nous avons pu montrer qu'il serait plus judicieux de lui attribuer une forme gaussienne, avec les paramètres *A* et *Δ* définis comme suit :

$$V(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{A}{\Delta} \exp\left(-\frac{E^2}{\Delta^2}\right).$$

Nous avons étudié expérimentalement la dépendance des paramètres du potentiel en fonction de la taille et de la forme des ouvertures formant le réseau. Nous avons pu mettre en évidence que lorsque la taille des ouvertures augmente les deux paramètres divergent (figure

2.29). Les valeurs exactes auxquelles cette divergence se produit dépendent de la rugosité de l'ouverture définie comme un écart-type

$$\Delta r = \left(\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} [r(\theta) - \bar{r}]^2 \, d\theta \right)^{1/2},$$

où r et θ sont les coordonnées polaires de la frontière de trou et $\bar{r}$ est son rayon moyen

$$\Delta r = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} r(\theta) d\theta \, .$$

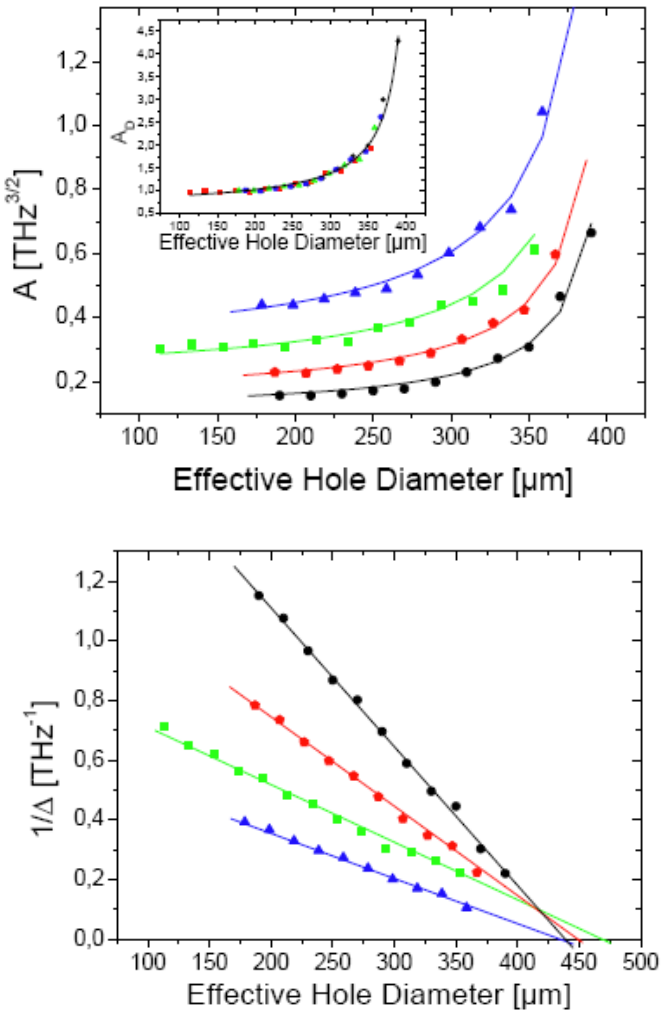


Figure 2.29

Comportement des paramètres A et Δ du potentiel de couplage V(E)
en fonction de la taille (axe d'abscisses) et de la forme (symboles) d'ouvertures.

En effet, nous pouvons découpler l'influence de deux paramètres, la forme et la taille, en factorisant les coefficients du potentiel de la façon suivante :

$$A(s,D) = A_1(s)A_2(D),$$
$$\frac{1}{\Delta(s,D)} = \alpha(s)\left(D - D_0\right),$$

où s (pour *shape*, forme) désigne les différentes formes des ouvertures et D le diamètre effectif de l'ouverture (ce dernier étant défini, dans le cas d'une ouverture non-circulaire, comme le diamètre d'une ouverture circulaire possédant la même surface). Les fonctions $A_1(s)$ et $\alpha(s)$ sont montrées sur la figure 2.30. La fonction $A_2(D)$ peut être approximée par une expression de type

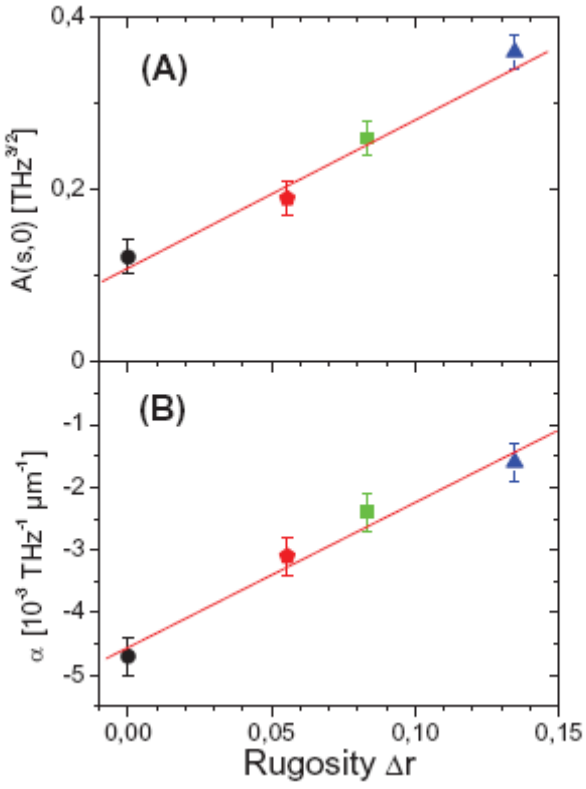


Figure 2.30

Comportement des fonctions $A_1(s)$ et $\alpha(s)$ en fonction de la rugosité des ouvertures.

$$A_2(D) = \beta_1 + \frac{\beta_2}{D - D_0},$$

avec $\beta_1 = 0.62$, $\beta_2 = -86$. La valeur de D_0 a été trouvé égale 430±15 µm ; une grande partie de l'erreur provient de la difficulté de fabrication de plaques avec des valeurs de diamètre de trou effectif élevé. Cette valeur est en bon accord avec une autre étude que nous avons menée

en parallèle et qui présente une approche alternative aux phénomènes de transmission électromagnétique extraordinaire en termes de transitions de phase (pour plus de détails cf. [Masson *et al.*, 2009] présenté dans l'annexe 2).

En effet, ayant introduit un facteur de remplissage $p = S_m/S_a$, où S_m est la partie du réseau occupé par le métal, S_a est la surface totale des trous, nous avons vu que certaines quantités, telles Δv (position du pic de la première résonance par rapport à celle donnée par le modèle de Bloch), Q (la dérivée de l'énergie totale transmise par rapport à p) et ΔW (largeur totale à la mi-hauteur de la première résonance) présentent des discontinuités pour une valeur donnée de p, différente suivant la forme des ouvertures. Pour les petites valeurs de p (correspondant à de petites quantités de métal) les plasmons de surface ne peuvent plus exister à la surface des réseaux et la transmission extraordinaire disparaît laissant la place à un autre mode de transmission caractérisé par des résonances symétriques aux fréquences simplement proportionnelles à une fréquence donnée par la période du réseau (ainsi, le mode de Bloch (1,1) disparaît totalement) (cette situation est décrite plus en détails dans [Masson *et al.*, 2008] présenté dans l'annexe 2).

J.-B. Masson a donné une interprétation thermodynamique de cette description en associant le facteur de remplissage p à une température, Δv au paramètre d'ordre du modèle, l'énergie totale à une énergie interne, sa dérivée Q à une capacité calorifique et la transition entre deux modes de transmission à une transition de phase du premier ordre [Masson, 2007].

2.4.4. Pavage de Penrose

Il est tout à fait notable qu'il est possible d'observer des résonances dans des réseaux apériodiques mais possédant une symétrie, par exemple lorsque les ouvertures sont percées dans les nœuds du pavage de Penrose (figure 2.31) [Penrose, 1974]. Ce dernier présente une symétrie de rotation d'ordre 5 sans avoir toutefois de maille élémentaire. Après sa découverte dans les années 1970 par Roger Penrose comme un divertissement mathématique, ces structures ont été retrouvées en 1984 dans les quasi-cristaux, des matériaux fortement ordonnés, avec un spectre de diffraction angulaire discret mais sans structure périodique [Shechtman *et al.*, 1984].

Nous avons étudié la transmission électromagnétique à travers les plaques métalliques avec des ouvertures en pavage de Penrose de type 3 composé de deux sortes de losanges de $d_3 = 400$ µm de côté chacun et dont les diagonales sont de $d_1 = 761$ µm et $d_2 = 650$ µm. La propriété unique des pavages de Penrose consiste dans le fait que les différentes dimensions

géométriques sont reliées par le nombre d'or $\tau = \left(1+\sqrt{5}\right)/2 \approx 1.618$, à savoir $d_2/d_3 = \tau$ et $d_1/d_3 = (4 - \tau^{-2})^{1/2}$.

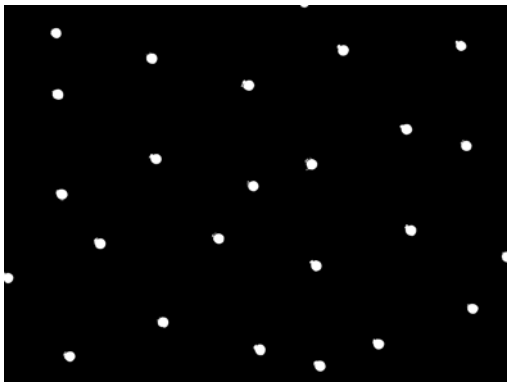


Figure 2.31

Une plaque métallique en pavage de Penrose photographiée en transmission.

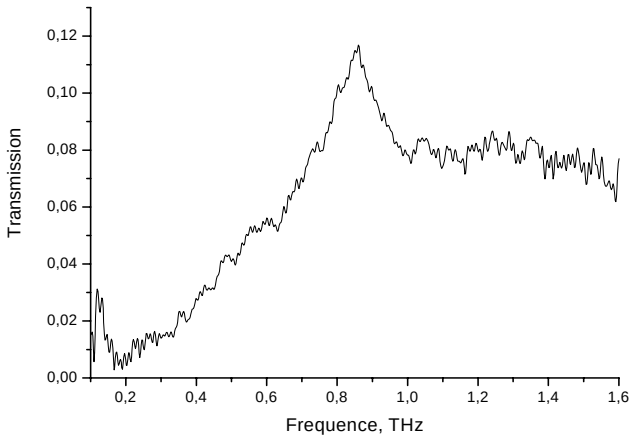


Figure 2.32

Transmission à travers les plaques métalliques en pavage de Penrose.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'existence d'une résonance semblable à celle que l'on retrouve dans le cas des réseaux strictement périodique (figure 2.32). Des résultats analogues publiés ultérieurement ont donné naissance aux débats concernant la nature locale ou non des plasmons de surface [Agrawal *et al.*, 2007; Matsui *et al.*, 2007]. A cela nous pourrions répondre que le modèle des plasmons de surface est toujours valable dans ce cas de figure et que la présence d'une structure quasi-périodique mène à l'apparition des niveaux discrets dont l'interaction avec le continuum produit des courbes de transmission caractéristique de la transmission extraordinaire des réseaux périodiques. Ici les résonances correspondent aux plasmons de surface de vecteurs d'onde associés aux longueurs d_1 et d_2

(0.79 THz et 0.92 THz respectivement) : elles sont toujours décalées par rapport aux valeurs théoriques dû aux interactions de type Fano.

Ainsi, nous avons démontré qu'une résonance de transmission peut être observée malgré l'absence de maille élémentaire du réseau « cristallin », ce qui confirme la possibilité d'avoir des phénomènes plasmoniques dans une structure apériodique.

2.4.5. Effet de l'épaisseur

Alors que l'influence de paramètres tels que la périodicité du réseau ou la permittivité diélectrique des matériaux le composant a été largement discutée dans la littérature, nous pouvons constater que l'influence de l'épaisseur des plaques métalliques sur les caractéristique de la transmission électromagnétique extraordinaire n'a pas attiré l'attention qu'elle devrait. Ce problème est particulièrement intéressant dans le domaine térahertz où l'épaisseur de peau des métaux est beaucoup plus petite que la longueur d'onde et la profondeur des ouvertures dans les réseaux fabriqués : en effet, l'épaisseur de peau du métal de permittivité complexe $\varepsilon \equiv \varepsilon' + i\varepsilon''$ est égale à [Raether, 1988]

$$\zeta(\omega) = \frac{c}{\omega} \frac{\left(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2 + 2\varepsilon' + 1\right)^{1/4}}{|\varepsilon|},$$

ce qui correspond dans le cas d'acier à la fréquence de 1 THz à ζ = 103 nm. Il est donc possible de fabriquer des structures métalliques périodiques de très faible épaisseur, tout en conservant une épaisseur « suffisante » de métal.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'évolution des spectres de transmission des réseaux isolés de 600 µm de période d'ouvertures circulaires de 250 µm de diamètre en augmentant leur épaisseur de 14 µm à 988 µm (figure 2.33). L'amplitude du premier pic de résonance correspondant au mode de Bloch (1,0) et situé à 0.469 THz suit une loi exponentielle de décroissance en $exp(-h/h_0)$ (figure 2.34). L'épaisseur caractéristique h_0 à laquelle la transmission est atténuée de *1/e* est de 47±2 µm.

L'équation de propagation de l'onde dans un guide d'ondes creux de section uniforme et les conditions aux limites définissent un problème aux valeurs propres ; les solutions associées forment un ensemble orthogonal et constituent les modes du guide donné [Jackson, 1975]. Pour une fréquence ω donnée, le nombre d'onde $k_\lambda(\omega)$ est déterminé, pour chaque mode λ, par la relation

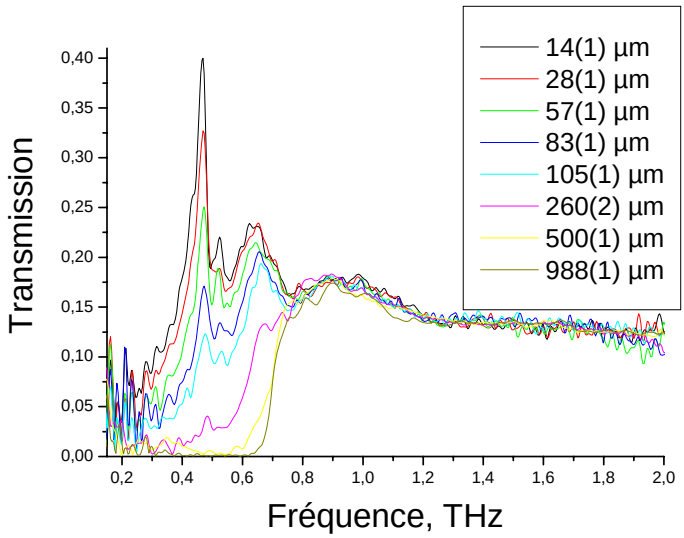


Figure 2.33

Spectres de transmission des réseaux de trous circulaires en fonction de l'épaisseur.

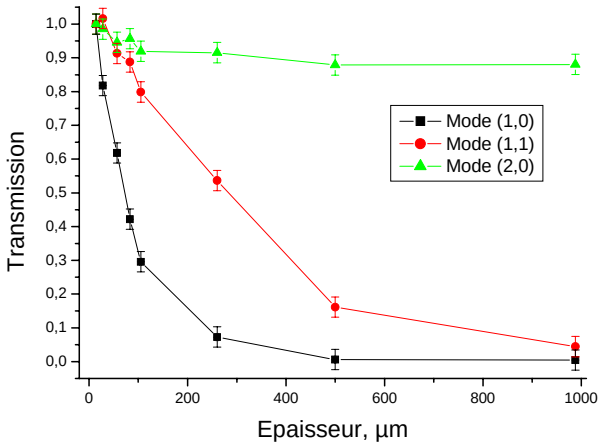


Figure 2.34

Transmission résonnante normalisée en fonction de l'épaisseur des réseaux de trous.

$$k_\lambda^2(\omega)c^2 = \varepsilon\mu\omega^2 - \gamma_\lambda^2,$$

où ε et μ sont la permittivité et la perméabilité du milieu à l'intérieur du guide d'ondes, et les valeurs γ_λ^2 forment le spectre du problème. Si l'on introduit une fréquence de coupure (*cut-off frequency*)

$$\omega_\lambda \equiv \frac{\gamma_\lambda c}{\sqrt{\mu\varepsilon}},$$

on peut écrire le nombre d'onde comme

$$k_\lambda(\omega) = \sqrt{\mu\varepsilon}\,\frac{\sqrt{\omega^2 - \omega_\lambda^2}}{c}.$$

Dans le cas d'un guide d'ondes de section circulaire de rayon r, la fréquence de coupure la plus basse correspond au mode TE_{11} dont la valeur propre est donnée par $\gamma'_{11} = \frac{x'_{11}}{r}$, où $x'_{11} \approx 1.841$ est la première racine de l'équation $J'_1(x) = 0$, avec $J_1(x)$ la fonction de Bessel de première espèce. Dans notre cas d'ouvertures cylindriques de rayon $r = 125$ µm remplies d'air, la fréquence de coupure est égale à $\nu_c \approx 0.703$ THz.

Pour les fréquences inférieures à la fréquence de coupure le nombre d'onde devient imaginaire : les modes correspondant ne peuvent plus se propager dans le guide et sont appelés modes évanescents. L'intensité du champ électromagnétique porté par ces modes diminue exponentiellement en fonction de la distance ; la longueur caractéristique est donnée par

$$h_0(\omega) = \frac{1}{2|k_\lambda(\omega)|} = \frac{c}{2(\mu\varepsilon)^{1/2}}\,\frac{1}{(\omega_\lambda^2 - \omega^2)^{1/2}}.$$

Curieusement, la valeur de l'épaisseur caractéristique trouvée expérimentalement est très proche de celle donnée par le formalisme des guides d'onde (45.6 µm) malgré le fait que ce dernier est inadéquat lorsque la longueur d'un guide d'onde est beaucoup plus petite que son diamètre : les conditions aux limites aux deux extrémités paraissent difficiles à établir. Pour comprendre ce résultat, il convient de se souvenir de l'idée exposée par [Pendry *et al.*, 2004] et présentée plus haut. Pour une géométrie particulière les auteurs ont montré que les plaques métalliques percées de trous peuvent être considérées comme un milieu métallique homogène avec une fréquence de plasmon égale à la fréquence de coupure ; leur raisonnement peut être généralisé et adopté au cas présent. La longueur caractéristique donnée plus haut quantifie alors la profondeur de pénétration du champ électrique dans ce milieu effectif.

Pour le mode (1,1), situé à 0.65 THz, cette épaisseur caractéristique est de 134±10 µm (alors que la théorie des guides d'onde donne à cette fréquence 90.8 µm). L'amplitude du mode (2,0) semble être constant et presque indépendant de l'épaisseur.

Des résultats semblables aux nôtres on été obtenus dans le visible par [Degiron *et al.*, 2002]. Dans leur cas, une décroissance exponentielle a été retrouvée avec une épaisseur

caractéristique effective égale à la moyenne de l'épaisseur de peau dans le métal et dans l'air. Cette conclusion s'avère d'être difficile dans le domaine térahertz où l'épaisseur de peau à l'intérieur du métal tend vers zéro alors que celle dans l'air vers l'infini.

Pour les épaisseurs de plaque plus petites (typiquement en dessous de l'épaisseur de peau du métal) Degiron *et al.* ont vu que la transmission devient indépendante de l'épaisseur [Degiron *et al.*, 2002]. Ils ont expliqué ce phénomène par un couplage de modes des deux côtés de la plaque métallique : la dégénérescence de modes est alors levée ce qui mène à un élargissement de la résonance plutôt que à l'augmentation de l'intensité.

Il est intéressant de remarquer qu'un effet inverse a été observé dans le domaine térahertz : alors que nous voyons une décroissance exponentielle, pour les réseaux de trous optiquement fins où la profondeur des ouvertures était beaucoup plus petite que la longueur d'onde, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, il a été trouvé que la transmission augmente rapidement avec l'épaisseur de la plaque avant de retrouver un niveau constant pour les épaisseurs supérieurs à 300 nm environ (une valeur proche de celle de l'épaisseur de peau dans le métal étudié) [Azad & Zhang, 2005].

Un travail récent consacré à une question similaire à celle que nous nous sommes posées ici a montré une très faible dépendance de la transmission extraordinaire avec l'épaisseur des plaques métalliques [Miyamaru & Hangyo, 2006]. Ceci s'explique par le fait que la fréquence de résonance plasmon était très proche (même supérieure) à la fréquence de coupure des ouvertures circulaires : les auteurs se sont retrouvés dans la situation que nous avons pour le mode (2,0), où effectivement il n'y a pas de changement notable de l'efficacité de transmission, la lumière étant transmise directement, sans intermédiaire des ondes de surface.

Pour pouvoir découpler les ondes de surface lancées des deux côtés de la plaque métallique nous avons ensuite étudié le cas où une surface était en contact avec une plaque de polyéthylène de 5 mm d'épaisseur. Ceci a permis d'obtenir deux jeux de modes de Bloch, le premier à l'interface métal – air, le deuxième à l'interface métal – polyéthylène. Comme les fréquences de Bloch sont inversement proportionnelles à l'indice du milieu diélectrique, le deuxième jeu de modes de Bloch s'est retrouvé décalé par rapport au premier d'un facteur 1.52 environ (cf. plus haut), à savoir le mode (1,0) est situé à 0.315 THz et le mode (1,1) à 0.447 THz.

En considérant ensuite l'amplitude de résonance de chaque mode en fonction de l'épaisseur, nous avons pu constater que la décroissance exponentielle est toujours présente, mais avec de différentes épaisseurs caractéristiques. Ainsi, h_0 est égale à 62±8 μm pour le

mode (1,0) à l'interface air – métal et 27±1 μm pour le mode (1,0) à l'interface métal – polyéthylène.

Ces valeurs sont à comparer à celles citées plus haut pour le cas des plaqués isolées mais aussi à celle des réseaux placées entre deux plaques de polyéthylène de façon à avoir des ondes de surface dans les modes de Bloch correspondant à l'interface métal – polyéthylène des deux côtés. Dans ce cas l'épaisseur caractéristique est de 44±6 μm pour le mode (1,0) et 76±16 μm pour le mode (1,1). Il est intéressant de noter qu'encore une fois la valeur obtenue pour le mode (1,0) est proche de celle donnée par le formalisme des guides d'onde (38.0 μm) alors que la valeur de 44.0 μm du mode (1,1) est très différente des données expérimentales.

Les données concernant l'épaisseur caractéristique sont résumées dans le tableau 2.5. Il faut noter que les valeurs théoriques sont calculées dans le cadre du formalisme des guides d'ondes aux fréquences mesurées expérimentalement (et non à celles de Bloch).

		air – métal			PE – métal		
Mode SPP		Fréquence, THz	h_0, μm		Fréquence, THz	h_0, μm	
			exp.	th.		exp.	th.
(1,0)	sym.	0.469	47±2	45.6	0.315	44±6	38.0
	asym.	0.469	62±8	45.6	0.283	27±1	37.1
(1,1)	sym.	0.652	134±10	90.8	0.447	76±16	44.0

Tableau 2.5

Epaisseurs caractéristiques des modes transmis.

Pour conclure cette partie, nous avons vu que la dépendance de transmission électromagnétique extraordinaire en fonction de l'épaisseur des réseaux de trous est plus complexe que celle suggérée par la théorie des guides d'ondes, surtout pour les modes proches de la fréquence de coupure, mais que nous pouvons toujours introduire une notion d'épaisseur de peau effective caractérisant une décroissance exponentielle de l'efficacité de transmission.

Chapitre 3. Microscope térahertz de champ proche

Ce chapitre est consacré au développement du deuxième dispositif térahertz dédié à l'imagerie. A la différence du spectromètre, il a été conçu spécialement pour faciliter la manipulation d'objets biologiques qui nécessitent souvent des conditions physico-chimiques particulières.

Nous commencerons par exposer le principe du fonctionnement du microscope térahertz, en termes de contraste ioniques et de champ proche, avant de passer aux premiers résultats expérimentaux.

3.1. Imagerie par contraste ionique

L'imagerie des objets biologiques par contraste ionique est basée sur la différence du signal térahertz (en intensité et en phase) traversant le milieu. Cette différence peut provenir de l'absorption d'une partie du signal qui est, comme nous l'avons vu, différente en fonction de la quantité et de la nature des ions présents dans le milieu biologique ou d'un effet de lentille à cause de la différence des indices de réfraction. Le tableau 3.1 illustre ces propos : elle montre que dans le cas d'un axone de ver de terre l'absorption relative (en soustrayant l'absorption due à l'eau pure) est environ deux fois supérieure à l'intérieur de la cellule par rapport à l'extérieur.

Concentration ionique, mM Absorption relative à 1 THz, cm^{-1}	Extérieur	Intérieur
Na^+	100 0.84	10 0.08
K^+	2.5 0.04	100 1.76
Ca^{2+}	2 0.01	10-5 ≈ 0
Total	0.89	1.84

Tableau 3.1

Contraste ionique sur l'exemple d'un axone de ver de terre.

Dans le cadre du travail de thèse de J.-B. Masson une preuve de principe a été validée quant à la possibilité d'imager des objets biologiques en utilisant le rayonnement térahertz [Masson, 2007]. Des systèmes modèles, tels qu'un axone de ver de terre ou un muscle auriculaire cardiaque de grenouille, ont été utilisés (cf. également [Masson *et al.*, 2006a; Masson *et al.*, 2006b]).

Dans un premier temps, une image unidimensionnelle d'un axone de ver de terre a été réalisée présentant une coupe transverse. La concentration extérieure en potassium a ensuite été augmenté pas à pas afin de montrer l'origine ionique du contraste d'image : cela a effectivement menée à une dégradation progressive de ce dernier ; des mesures électrophysiologiques du potentiel de repos effectuées en parallèle ont permis de valider les données obtenues avec du rayonnement térahertz [Masson *et al.*, 2006b].

Il a été ensuite montré la possibilité d'extraire à partir des données expérimentales le diamètre de l'axone, avec une précision meilleure que celle donné par la limite de diffraction (cf. plus bas). L'utilisation de la technique de champ proche et de la simulation numérique a permis de mesurer les changements du diamètre de l'axone de l'ordre de quelques microns, notamment lors de la modification de la température ou de l'introduction d'un agent activant les canaux sodiques [Masson *et al.*, 2006b].

Un autre objet d'étude a été un muscle auriculaire cardiaque de grenouille dont les battements périodiques, et donc l'activité électrochimique, ont été mis en évidence avec un signal térahertz en fonction du temps. Notamment, en plus d'une activité normale parfaitement périodique, un pic d'extrasystole a pu être enregistré en fin de vie du muscle cardiaque correspondant à un comportement arythmique erratique [Masson *et al.*, 2006a].

Ces travaux ayant eu un caractère de preuve de principe et accomplis dans des conditions sommaires de réalité biologique et de reproductibilité, il était primordial de passer au stade suivant et de construire un dispositif spécifiquement dédié à l'étude des objets biologiques que nous appelons un « microscope térahertz ». Ne pouvant pas concurrencer un microscope optique conventionnel par la résolution de l'image ou par la facilité de fabrication, il présente toutefois certains avantages dont nous essayons de tirer profit.

3.2. Champ proche.

La microscopie optique traditionnelle est limitée, comme l'avait montré les travaux d'Abbe et Rayleigh [Abbe, 1873; Rayleigh, 1896], par la diffraction de la lumière qui réduit

la résolution de l'image obtenue : *grosso modo*, on ne peut pas distinguer des détails plus petits que la longueur d'onde de la lumière utilisée. Existe-t-il un remède à ce problème ?

3.2.1. Microscopie de champ proche.

La limite d'Abbe ne s'applique qu'aux dispositifs utilisant les ondes progressives se propageant de l'objet observé au système de détection situé dans la zone dite de champ lointain. Or, à côté de ces ondes propagatives il existe des ondes évanescentes, qui restent localisées au voisinage d'une surface et qui portent des informations sur les détails de la structure. Une des solutions possibles pour observer les ondes évanescentes est l'utilisation de microscopes optiques à balayage à champ proche (*scanning near-field optical microscope*, *SNOM*). Le principe en a été proposé par Synge en 1928 : en parcourant la surface d'un objet avec une ouverture sub-longueur d'onde on pouvait obtenir une image dont la résolution ne dépendait plus que de la taille de cette ouverture et de sa distance de l'échantillon [Synge, 1928]. La première vérification expérimentale n'a été réussie qu'en 1972 quand Ash et Nicholls, utilisant les micro-ondes, ont pu dépasser la limite d'Abbe en observant des détails de l'ordre de $\lambda/6$ [Ash & Nicholls, 1972]. A partir des années 1980 les microscopes à balayage en champ proche dans le visible font partie des instruments qui ont ouvert l'ère de la nanophotonique [Novotny & Hecht, 2006].

Il a été récemment montré par notre groupe que sous certaines conditions l'effet de l'échantillon sur la sonde peut être négligé alors que les propriétés du champ proche sont en grande partie conservées : la zone du champ proche se trouve ainsi séparée entre celle de « vrai » champ proche (*true near field*, *TNF*) et celle de champ proche de contraste (*contrast near field*, *CNF*) [Masson & Gallot, 2006; Masson & Gallot, 2007]. En pratique, lorsqu'un échantillon se trouve dans la zone de champ proche de contraste, la simulation numérique de la situation expérimentale est facilitée : il n'est plus besoin de chercher une solution stationnaire au problème d'interaction complexe entre la sonde et l'objet sous l'étude. Il suffit alors de calculer la distribution du champ au niveau de la sonde (par exemple, par la méthode d'éléments finis, cf. plus bas) et de la propager ensuite à l'aide de fonctions de Green.

3.2.2. Transmission d'une ouverture circulaire isolée.

Cette expérience rentre dans le cadre des travaux de recherche sur l'interaction de la lumière avec des structures métalliques décrits dans le chapitre 2. Nous nous sommes

interrogés pour savoir quelle partie du rayonnement incident est réémise dans le champ lointain du détecteur. Pourtant, les mesures directes sur une ouverture circulaire isolée se sont avérées impossibles à cause des effets de diffraction discutés dans le chapitre 1.

Nous avons alors recouru à un dispositif semblable à celui utilisé lors de l'étude de l'influence de l'épaisseur de plaques métalliques sur la transmission électromagnétique extraordinaire. Ainsi, une plaque métallique de 14±1 μm d'épaisseur comportant un réseau de pas de 600 μm d'ouvertures circulaires de 250 μm de diamètre a été placée entre deux couches de silicium haute résistivité de 4 mm d'épaisseur. Dans ce cas, l'excitation d'un plasmon de surface dû au couplage de l'onde incidente avec le réseau périodique a lieu à des fréquences beaucoup plus basses (0.15 THz) et n'a pas d'influence sur le reste du spectre. Nous pouvons alors considérer la transmission mesurée expérimentalement (montrée sur la figure 3.1) comme une somme de contributions provenant de chaque ouverture individuellement, donc proportionnel à la transmission d'une ouverture isolée.

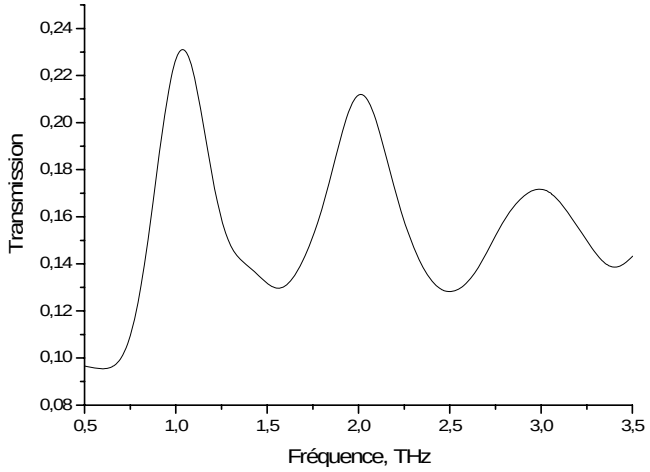


Figure 3.1

Transmission d'un réseau d'ouvertures circulaires placé entre deux plaques en silicium haute résistivité (courbe expérimentale lissée).

Nous voyons que la transmission se caractérise par une fréquence de coupure (située à 0.703 THz environ) et par de fortes oscillations autour de la valeur donnée par l'effet de masque (0.14 environ). Qualitativement, ce résultat coïncide avec ceux obtenu par résolution numérique des équations de Maxwell [Roberts, 1987; de Abajo, 2002]. Les pics observés que l'on appelle résonances de forme (*shape resonance*) [van der Molen *et al.*, 2005] et dont le premier est parfois nommé résonance de coupure (*cut-off resonance*) [Mary *et al.*, 2007]

correspondent à l'excitation des modes analogues aux plasmons de surface localisés [Degiron *et al.*, 2004] qui se forment en présence des particules métalliques dont la taille est inférieure à la longueur d'onde (des nanoparticules si l'on travaille dans le visible ; cf. la revue [Hutter & Fendler, 2004]). Il est intéressant de noter que ce type de résonance, normalement réservé aux métaux non-idéaux où le champ électrique pénètre à l'intérieur, existe également dans le cas des conducteurs parfaits que sont les métaux dans la région térahertz (cf. également la discussion du cas d'une ouverture rectangulaire dans [Garcia-Vidal *et al.*, 2005])

La même résonance avait déjà apparu dans les spectres des plaques métalliques d'épaisseurs différentes (figure 2.33) où elle se recouvrait avec le mode de Bloch (2,0).

3.2.3. Simulation numérique par éléments finis.

La méthode des éléments finis est une technique numérique qui permet de retrouver des solutions approchées des équations différentielles et intégrales sur un domaine. Ce dernier est d'abord discrétisé par un pavage d'éléments finis, souvent tétraédriques ou cubiques. Dans le cas de problèmes de l'électromagnétisme, les valeurs du champ électrique sont calculées itérativement à partir des équations de Maxwell dans les nœuds du maillage afin de satisfaire des conditions aux limites et interpolées par des fonctions linéaires partout ailleurs (pour plus de détails cf. [Jin, 2002]).

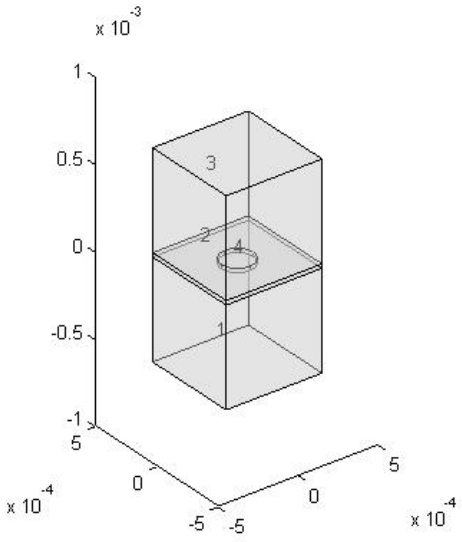


Figure 3.2

Boîte de simulation par éléments finis.

Des simulations numériques de propagation du champ électromagnétique à travers les ouvertures ont été effectuées à l'aide du logiciel de simulation par éléments finis *COMSOL* complété par la programmation sous *Matlab*. La géométrie de la simulation est montrée sur la figure 3.2. Le champ électromagnétique est renfermé dans une boîte rectangulaire 600×600×1225 µm^3. Les zones notées *1* et *3* (de 600×600×600 µm^3 chacune) correspondent à la propagation dans l'espace libre, la zone *2* est la partie métallique (600×600×25 µm^3) de permittivité extrapolée d'après [Ordal *et al.*, 1985], enfin, la zone 4 correspond à l'ouverture cylindrique de 200 µm de diamètre et de 25 µm de hauteur remplie d'air.

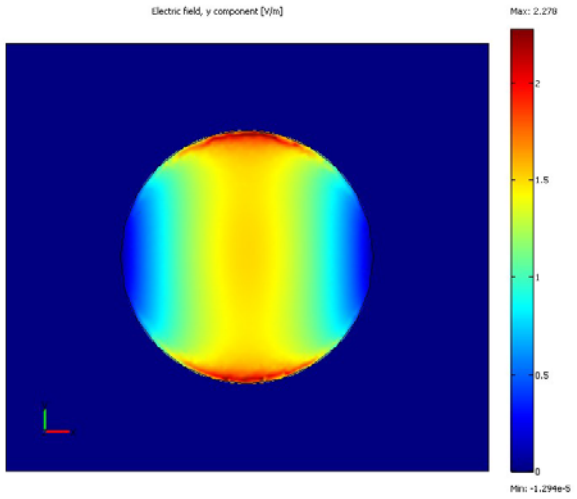


Figure 3.3

Champ électrique en sortie d'une ouverture circulaire.

Le maillage tétraédrique a été initialisé en limitant la taille maximale des éléments finis à $\lambda/3$, $\lambda/6$, $\lambda/6$ et $\lambda/30$ dans les zones *1*, *2*, *3* et *4* respectivement. La qualité du maillage détermine la résolution spatiale de la solution finale, d'où la nécessité de trouver un équilibre entre cette dernière et le temps de calcul. Les conditions aux limites ont été celles des ondes diffusées, avec un champ électrique unitaire du côté de l'onde incidente et un champ électrique d'amplitude de transmission géométrique (rapport de surfaces) du côté de l'onde transmise. Les bords de la boîte ont été placées sous les conditions aux limites d'ondes diffusées mais de champ électrique nul. La résolution du problème se fait par la méthode *GMRES* (*generalized minimal residual method*) [Saad & Schultz, 1986].

En guise d'exemple, le champ électrique à 300 µm de longueur d'onde en sortie d'une ouverture de 200 µm de diamètre est présenté sur la figure 3.3. Nous pouvons constater une

concentration du champ sur les bords de l'ouverture correspondant à la polarisation du rayonnement incident, conservée.

En effectuant la simulation pour une série de valeurs de longueurs d'onde, nous pouvons obtenir un spectre de transmission comme celui représenté sur la figure 3.4. Les paramètres géométriques étaient ceux de la situation expérimentale décrite dans la partie 3.2.2. Nous retrouvons ici une résonance en voisinage de la fréquence de coupure ; sa largeur est pourtant plus importante que celle mesurée expérimentalement. Dans la suite, il semble également intéressant d'étudier l'évolution de la résonance de coupure en fonction de l'épaisseur.

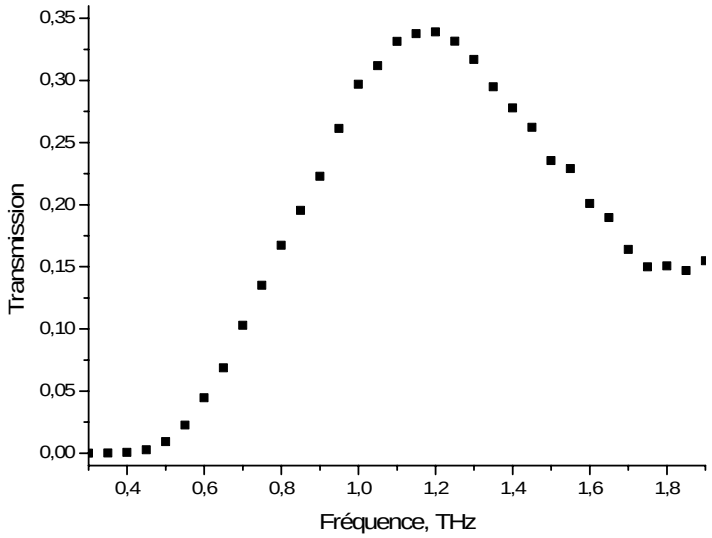


Figure 3.4

Transmission à travers une ouverture circulaire.

3.3. Microscope térahertz.

Le dispositif d'imagerie térahertz reproduit dans l'essentiel celui de la spectroscopie. Les antennes sont des sources commerciales (fournies par *EKSPLA*, Lituanie) qui réunissent en un seul bloc les circuits photoconducteurs et les lentilles en silicium. Ses caractéristiques sont proches des antennes utilisées sur les autres dispositifs du groupe.

Le faisceau térahertz, toujours guidé par les miroirs paraboliques hors axe, est davantage focalisé à l'aide de lentilles hémisphériques en téflon de 5 mm de diamètre et de 7 mm de distance focale (figure 3.5). La première lentille sert à augmenter l'intensité du champ

électromagnétique au niveau de la sonde de champ proche, la deuxième, placée derrière l'objet à étudier, permet de collecter le maximum d'énergie transmise.

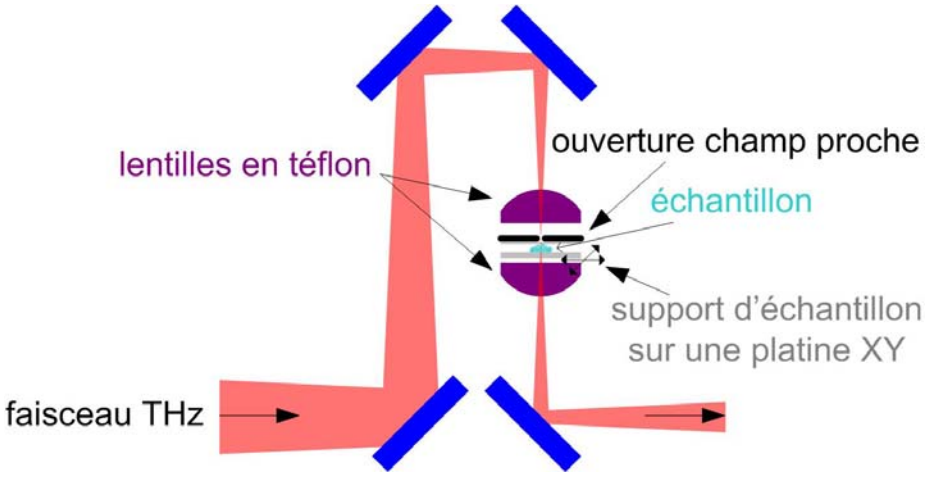


Figure 3.5

Schéma d'un microscope térahertz.

La sonde de champ proche utilisée est une ouverture unique dans un écran de acier de 25 µm d'épaisseur. Plusieurs ouvertures ont été fabriquées par la technique de découpe laser (société *STEEC*), allant de 30 à 100 µm de diamètre et permettant ainsi d'adapter le rapport signal à bruit à la résolution spatiale souhaitée (une ouverture de 200 µm de diamètre a également été effectuée par le mécanicien du laboratoire J.-M. Sintes par perçage mécanique).

On peut également envisager l'utilisation d'un autre type de sonde de champ proche, à savoir, une pointe métallique de diamètre inférieure à la longueur d'onde : ce type de sonde est plus souvent utilisé en microscope à champ proche dans le visible. Cela ne devrait pourtant pas modifier la qualité de l'image : au lieu d'effectuer une mesure sur un fond noir comme nous le faisons actuellement, cela reviendrait simplement à prendre la même image sur un fond blanc. Cependant, c'est une solution qu'il faut envisager lors de la construction d'un microscope térahertz à champ proche en géométrie de réflexion. De plus, il est également possible de structurer la surface de la pointe en rajoutant des rainures périodiques en excitant ainsi des plasmons de surface qui vont contribuer à l'amplification du signal transmis [Maier *et al.*, 2006].

Pour pouvoir observer l'échantillon directement et prendre des images photographiques, le dispositif térahertz a été couplé à un microscope optique inversé (le microscope, les objectifs et l'appareil photo sont fournis par *Olympus*, Japon). Ce dernier étant déporté, un rail

est fixé entre les deux, qui permet de déplacer l'échantillon en étude. Les axes optiques des deux microscopes ont été alignés à l'aide d'objets simples de taille micrométrique, tels des limailles de fer. La compacité du dispositif de champ proche n'ayant pas permis d'inclure une caméra vidéo, on peut envisager d'en placer une en sortie du microscope optique.

Pour prendre une image térahertz, le retard entre deux impulsions laser alimentant l'antenne émettrice et l'antenne détectrice térahertz est souvent gardé constant ; typiquement, il correspond au maximum du signal térahertz à la traversée de l'objet étudié. La première image obtenue grâce au microscope térahertz est montrée sur la figure 3.6. Il s'agit ici d'une antenne térahertz : les partie en rouge présentent le substrat en SOS et les parties en blanc un circuit métallique déposé par-dessus. La largeur des lignes métalliques étant de 100 µm, elles sont résolues spatialement à l'aide d'une ouverture champ proche de 100 µm de diamètre.

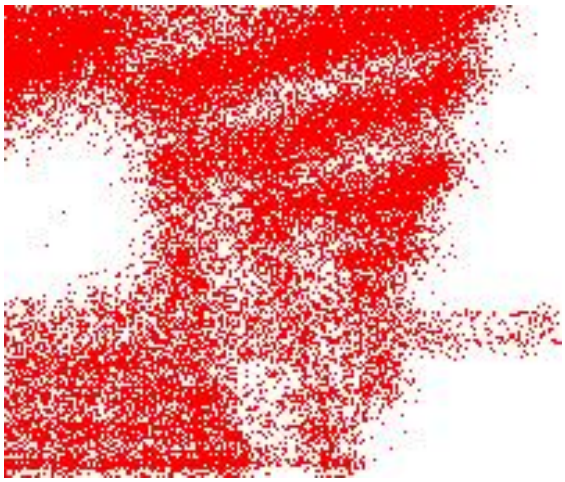


Figure 3.6

La première image obtenue avec le microscope térahertz. La taille du champ de vue est de 2×1.7 mm^2.

3.4. Résultats préliminaires.

3.4.1. Développement d'un embryon de drosophile*.

Le développement d'un embryon met en jeu une chorégraphie complexe de mouvements cellulaires régulés très précisément dans l'espace et dans le temps par une cascade d'expressions génétiques. La mouche drosophile (*Drosophila melanogaster*) est un

* Je tiens à remercier Monsieur Nicolas Olivier, étudiant en thèse au Laboratoire d'Optique et Biosciences, pour son aide dans l'élevage et la manipulation des drosophiles.

modèle très utilisé en biologie du développement, notamment du fait de la bonne connaissance de sa génétique (et *vice versa*). La difficulté d'observation de son développement par des techniques optiques conventionnelles a amené à l'élaboration de méthodes alternatives basées notamment sur l'utilisation de marqueurs fluorescents [Yeh *et al.*, 1995] ou sur la microscopie multiphotonique [Débarre, 2006].

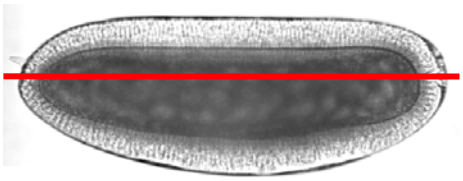


Figure 3.7

Image optique d'un œuf de drosophile à un stade ultérieur de son développement.
L'axe de symétrie tête – queue est montrée en rouge.

Un embryon de drosophile (figure 3.7) s'est avéré d'être un objet intéressant pour l'imagerie térahertz du fait de sa taille (400–500 µm de longueur pour un diamètre de 150–200 µm) et de l'inhomogénéité de sa structure.

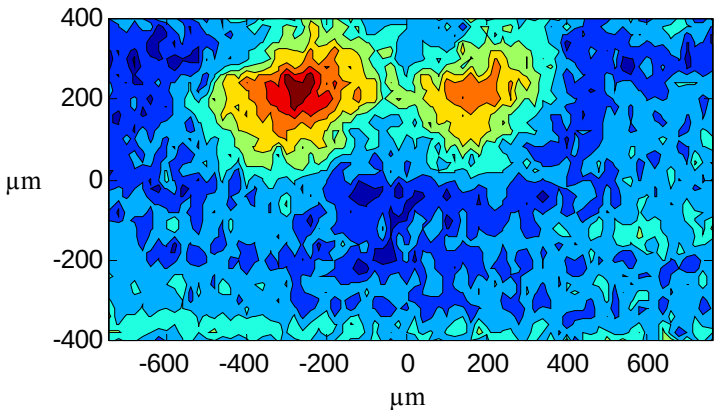


Figure 3.8

Image térahertz d'un embryon de drosophile à un stade tardif de son développement.
Le signal térahertz est proportionnel à la longueur d'onde de la couleur.

Une première étude a été faite dans les conditions suivantes. Un œuf de drosophile a été placé sur une lamelle de polystyrène réticulé polie de 150 µm d'épaisseur sur laquelle avait été préalablement déposée une couche de colle obtenue en dissolvant du scotch double face (de la marque *Tésa*) dans de l'heptane (protocole décrit dans [Davis, 2000]). Dans un premier

temps, une image complète à deux dimensions de l'œuf à un stade tardif (10 heures environ) de son développement a été effectuée (figure 3.8). Ayant révélé des inhomogénéités importantes, nous avons procédé ensuite à une étude systématique mais à une dimension choisissant l'axe de symétrie tête – queue (figure 3.7) afin d'y suivre le développement de l'embryon. Neuf points situés sur cet axe ont été sélectionnés pour enregistrer un signal térahertz temporel (pour construire une image, nous avons ensuite pu sélectionner, en fonction du meilleur contraste, soit les valeurs du signal à un retard fixé, soit les maxima de l'impulsion transmise).

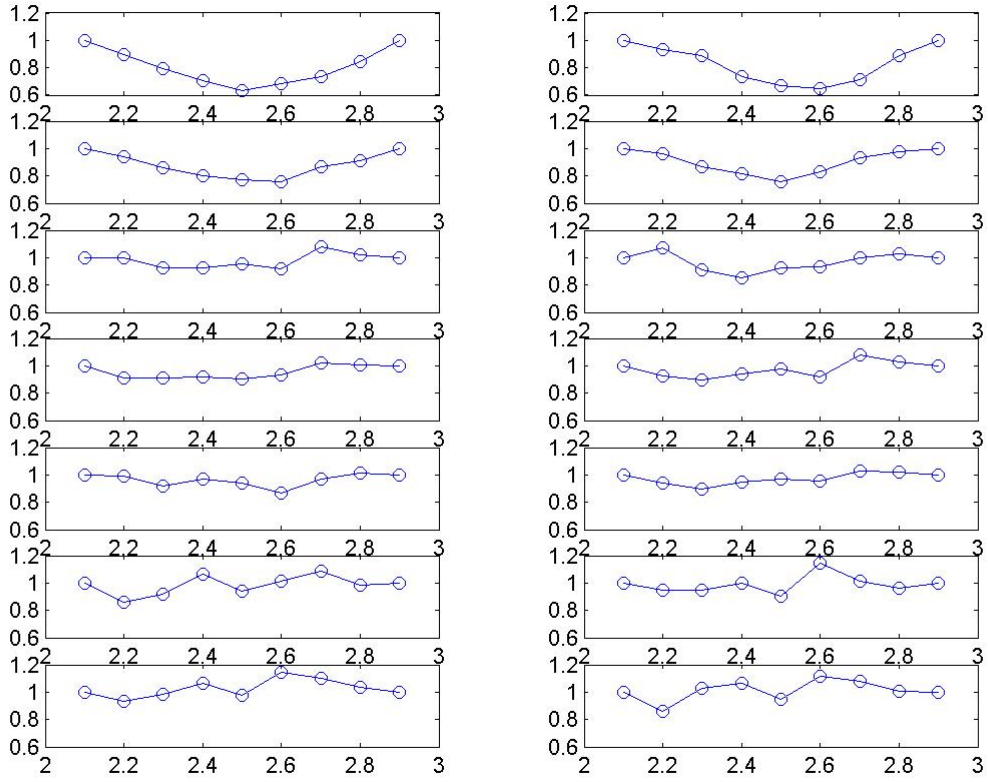


Figure 3.9

Evolution temporelle du profil longitudinal d'un embryon de drosophile
(une image toutes les deux heures, se lit de gauche à droite et de haut en bas).

L'évolution temporelle du profil de l'œuf est résumée sur la figure 3.9. Chaque image a été enregistrée pendant 15 min. environ, et l'intervalle de temps entre les images est de 1 h (seulement une moitié des données est montrée). Nous avons ainsi pu suivre le développement de l'embryon pendant 28 heures, à la température 19°C. Une autre façon de

présenter ces données est de suivre l'évolution du signal térahertz dans chacun de neuf points en fonction du temps ; ceci est montré sur la figure 3.10.

Les images obtenues montrent une évolution non-triviale révélant la formation des structures complexes à de différents instants de temps, en bon accord général avec les données optiques [Wieschaus & Nüsslein-Volhard, 1998]. Nous estimons que l'imagerie térahertz peut apporter des informations complémentaires quant aux processus physico-chimiques à l'intérieur de l'embryon, notamment les mouvements de protéines et de lipides, difficilement accessibles par d'autres méthodes.

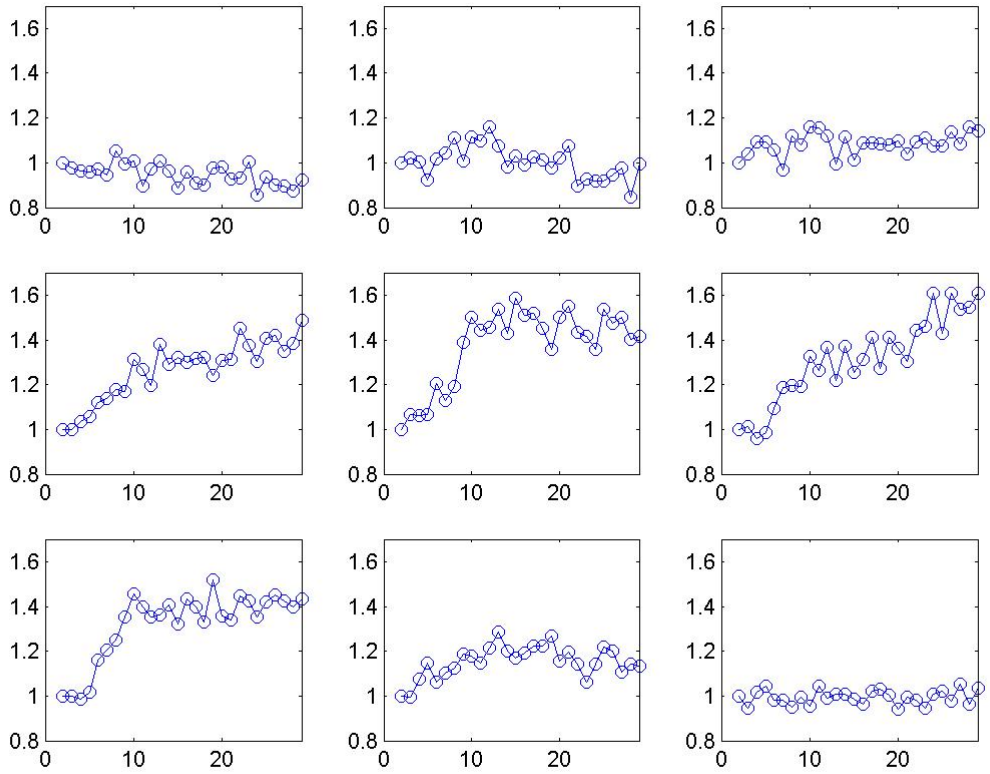


Figure 3.10

Evolution temporelle du signal provenant de différents endroits sur l'axe de symétrie de l'embryon de drosophile (se lit de gauche à droite et de haut en bas pour aller de la tête à la queue, la première et la dernière image servant de contrôle : elles donnent également une idée du bruit).

3.4.2. Détection du potentiel d'action

Le potentiel d'action est un signal électrique se propageant le long d'une cellule nerveuse. Ses propriétés les plus remarquables sont la génération selon le principe « tout ou rien » (un peu comme dans le cas des signaux numériques) et la propagation sans atténuation [Hammond & Tritsch, 1990].

Les mesures traditionnelles du potentiel d'action sont effectuées de façon soit intracellulaire, soit extracellulaire. Dans le premier cas, deux paires d'électrodes sont utilisées, dont la première génère un potentiel d'action dans une cellule nerveuse et la deuxième vient le sonder : une des électrodes de chaque paire se trouve insérée à l'intérieur de la cellule et une différence de potentiel est ainsi mesurée directement. Dans le cas d'un enregistrement extracellulaire, auquel on a recours notamment lorsque les axones sont trop fins, les deux électrodes de chaque paire se trouvent à l'extérieur de la cellule mais en contact direct avec la membrane cellulaire. La résistance du fluide extracellulaire (souvent, du liquide physiologique) est très faible par rapport à celle de la membrane : la différence du potentiel enregistrée n'est plus celle qui existe de part et d'autre de la membrane mais celle produite par les courants locaux qui se propagent le long de l'axone dans le milieu extérieur. Elle sera quantitativement beaucoup plus faible mais, sa forme reproduisant correctement le potentiel d'action, pourra donner des renseignements utiles concernant les propriétés de la cellule nerveuse (pour plus de détails cf. [Hammond & Tritsch, 1990]).

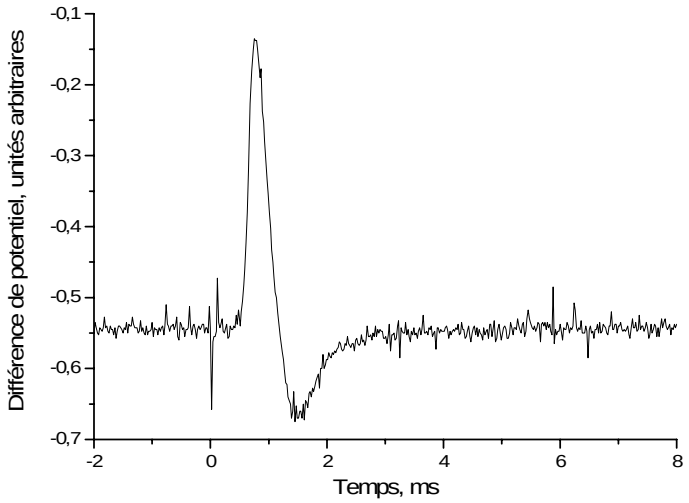


Figure 3.11

Potentiel d'action du nerf sciatique de grenouille.

Une allure typique du potentiel d'action est présentée sur la figure 3.11. Il a été enregistré sur un nerf sciatique de grenouille (cf. le protocole d'extraction du nerf dans l'annexe 1) lors des études préliminaires à l'aide du kit *ESAO* (fourni par la société *Jeulin*). Ce dernier permet un enregistrement extracellulaire d'un potentiel d'action se propageant le long d'un axone placé sur les électrodes par un millivoltmètre amplifié auxiliairement avec un amplificateur différentiel fabriqué par l'électronicien du laboratoire X. Solinas (figure 3.12). Le potentiel d'action a été excité par un créneau carré de 0.1 ms de durée de 400 mV d'amplitude à l'instant de temps $t = 0$.

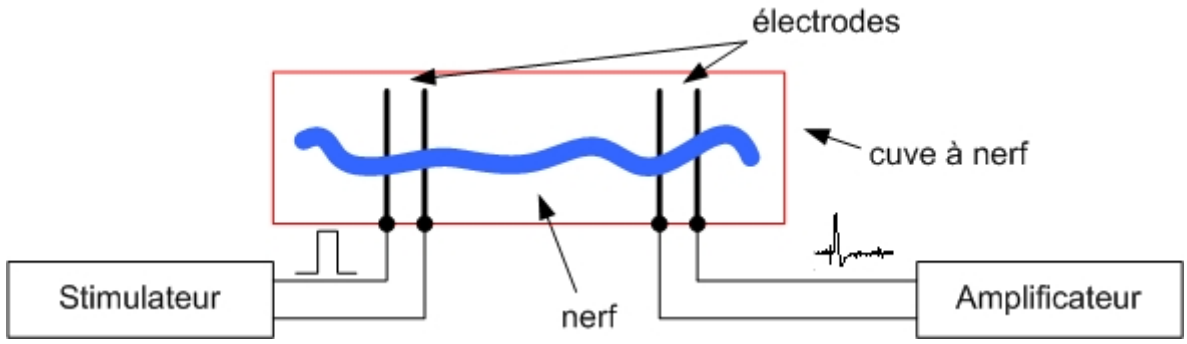


Figure 3.12

Mesure du potentiel d'action.

Sur la figure 3.11 nous pouvons distinguer plusieurs phases du potentiel d'action. Tout d'abord, il y a un artefact de stimulation, presque simultané avec l'excitation. Le retard du potentiel d'action permet d'estimer la vitesse de sa propagation (20–30 m/s, en fonction, notamment, du diamètre du nerf). La phase de montée, c'est-à-dire la dépolarisation de la membrane qui passe dans un temps très court, de 300 µs environ, d'une valeur de différence potentiel de –70 mV au repos à +40 mV environ, est liée à l'ouverture des canaux sodiques et la rentrée des ions Na^+ à l'intérieur de la cellule. Lors de la phase de descente, dite de la repolarisation, qui dure 750 µs environ le potentiel de membrane revient vers son niveau initial et atteint même une valeur plus négative qu'au repos (un phénomène appelé hyperpolarisation) : les canaux sodiques s'inactivent et les canaux potassiques s'ouvrent avec un certain délai, en faisant sortir des ions K^+ de la cellule. Le retour à la valeur initiale se fait de façon plus lente lors de l'inactivation des canaux potassiques et dure 2 ms environ. Suit une période réfractaire de quelques millisecondes pendant laquelle un nouveau potentiel d'action ne peut pas être généré (pour plus de détails cf. [Hammond & Tritsch, 1990]).

Pour que la probabilité d'ouverture des canaux sodiques augmente et qu'un potentiel d'action puisse se développer, il faut que la dépolarisation initiale soit suffisamment importante : ceci conduit à la notion d'un potentiel-seuil dont la valeur exacte dépend, notamment, du diamètre de l'axone et de son environnement. Un tronc nerveux est constitué d'un ensemble d'axones de différentes tailles : c'est pourquoi la dépendance du potentiel d'action développé en fonction du potentiel électrotonique ne présente plus une marche d'escalier mais plutôt une courbe sigmoïdale (figure 3.13).

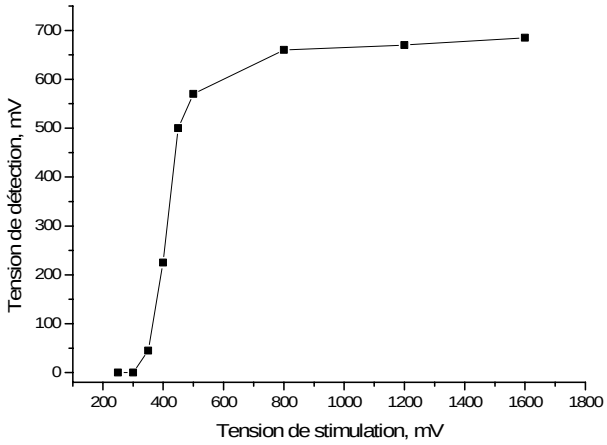


Figure 3.13

Potentiel d'action du nerf sciatique de grenouille.

Le modèle d'activité neurale décrit, basé sur les observations de Hodgkin et Huxley au début des années 1950 [Hodgkin & Huxley, 1952], ne prévoit qu'un rôle passif de l'eau, pourtant le constituant majeur du milieu cellulaire. Pour aller au-delà de la neurophysiologie classique, Tasaki a montré, dans une série de papiers, que l'absence d'ions de sodium et de potassium n'empêche pas l'avènement d'un potentiel d'action (cf. par exemple [Tasaki, 1999]). Des changements structuraux auraient également été observé à l'aide de transducteurs piézoélectriques, en particulier un gonflement de la cellule nerveuse en réponse à la stimulation électrique [Iwasa *et al.*, 1980].

Ceci est en relation directe avec les bases biophysiques de l'imagerie neuronale fonctionnelle par émission de positrons ou par résonance magnétique nucléaire, les deux méthodes se basant sur l'observation des molécules d'eau. La nouvelle méthode d'imagerie par résonance magnétique de diffusion développée par Le Bihan permet d'associer le signal

mesuré aux déplacements des molécules d'eau ou aux modifications de ses propriétés physiques (cf. sa revue [Le Bihan, 2003]).

Le rayonnement térahertz étant très sensible à la présence de l'eau, il nous a paru intéressant d'essayer de détecter des variations de l'absorption du signal par une cellule nerveuse lors de son activité électrique. A cette fin nous avons placé une ramification du nerf sciatique de grenouille au point focal du microscope térahertz avec une ouverture de 200 µm de diamètre. Nous avons fixé le retard temporel entre deux impulsions lasers de pompe à une valeur correspondant au maximum de transmission à travers le tronc nerveux et nous avons stimulé ce dernier avec un train d'impulsions carrées à 240 Hz générant ainsi un potentiel d'action toutes les 4 ms environ. La détection du signal a été synchronisée avec le potentiel électrotonique.

A l'heure actuelle aucune modification de l'absorption du signal térahertz due à la propagation des potentiels d'action n'a été détectée. Nous expliquons ceci par l'utilisation du nerf sciatique de grenouille ou de ses ramifications. En effet, le nerf est constitué de plusieurs tubes axonaux. Une dilatation éventuelle de chacune d'elle, s'il y a, se trouve noyée dans le signal total ; de plus, des contraintes mécaniques peuvent exister entre ces tubes qui empêchent leur gonflement. Nous nous proposons de passer du nerf sciatique de grenouille à l'axone unique de ver de terre (qui avait déjà servi d'objet d'étude par le passé au laboratoire). La manipulation de ce dernier est pourtant plus délicate : il peut être difficile d'y exciter un potentiel d'action de façon extracellulaire.

Conclusion et perspectives

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit de thèse s'est intéressé à l'utilisation du rayonnement térahertz dans l'étude de systèmes d'intérêt biologique.

Nous avons construit plusieurs dispositifs expérimentaux alimentés par un laser infrarouge femtoseconde. La caractérisation de ce dernier a été mise en œuvre sous forme d'un module d'autocorrélation relativement compact et transportable.

Le premier dispositif térahertz est dédié à la spectroscopie dans le domaine temporel. Il est constamment sollicité pour l'étude de la réponse de différents matériaux (papier, plastiques, peintures, chocolat) dans la zone spectrale des ondes térahertz. La facilité de son utilisation peut en faire un outil principal pour la création d'une base de données spectroscopiques à ces fréquences.

Nous avons utilisé ce dispositif d'abord à la recherche de nouveaux matériaux transparents en térahertz (et aussi, de préférence, dans le visible). Le PDMS, un polymère largement utilisé dans le domaine de microfluidique, a montré des propriétés intéressantes dans la phase semi-cristalline mais aussi en dessous de la transition vitreuse dont nous avons été capable d'observer la dynamique.

L'étude systématique de l'eau et des solutions ioniques aqueuses nous a renseigné sur les processus de réorganisation du réseau des liaisons hydrogènes perturbé par les centres ioniques et les couches de d'hydratation se formant autour d'eux. Il serait intéressant de continuer ce travail en variant la température ou en substituant l'eau par de l'eau lourde.

Une série d'expériences menées sur les plaques métalliques percées de trous de taille inférieure à la longueur d'onde nous a permis de mieux comprendre le phénomène de transmission électromagnétique extraordinaire et plus généralement d'excitation de plasmons-polaritons de surface sur un métal quasi-parfait.

Le deuxième dispositif térahertz est prévu pour effectuer de l'imagerie en champ proche par contraste ionique. Il a été conçu pour recevoir une cuve en polystyrène réticulé dont deux entrées permettent d'organiser une perfusion à la composition donnée. Les premiers essais sont en train d'être effectués avec comme objet d'étude les cellules musculaires lisses dont la taille varie entre 20 μm et 50 μm. L'utilisation d'une ouverture de champ proche la plus petite possible afin d'étudier les objets les plus petits possibles devrait nous renseigner sur les limitations et la sensibilité de la technique.

La géométrie de faisceaux convergents – divergents adoptée lors de la construction du dispositif de spectroscopie ne permet pas d'y facilement intégrer d'autres modules, d'où la nécessité d'un troisième banc térahertz, en cours de construction. Possédant un faisceau térahertz collimaté, il pourra accueillir des modules spécifiques destinés à la spectroscopie par réflexion, à l'ellipsométrie et, à plus long terme, à la spectroscopie en transmission également. Le montage de spectroscopie par réflexion est indispensable pour l'étude des systèmes comportant de grandes quantités d'eau, comme une culture cellulaire ou un être vivant de taille supérieure à 1 mm.

Annexes

1. Protocole d'extraction du nerf sciatique de grenouille*

1. Préparer du liquide physiologique (solution de Ringer) :

Sel	Masse moléculaire, g/Mol	Concentration, mM	Quantité, g/l
NaCl	58,44	110	6,43
KCL	74,56	2,5	0,19
$MgCl_2$	203,3	2	0,41
$NaHCO_3$	84,01	4	0,34
KH_2PO_4	136,09	1,5	0,21
HEPES	238,3	10	2,38
$CaCl_2$	147,02	2	0,29

Compléter avec de l'eau déminéralisée.

2. Préparer du liquide anesthésiant : 6 g/l de tricaïne (sel éthyl-3-aminobenzoateméthanesulfonate) diluée dans de l'eau courante

3. Mettre l'animal dans un bocal avec du liquide anesthésiant.

4. Rincer l'animal au bout de 5–10 minutes.

5. Couper l'animal sous les bras.

6. Dégager les intestins.

7. Identifier les nerfs sciatiques et passer un fil à coudre de 5–10 cm sous les nerfs.

8. Faire un nœud et couper le tube neural au-dessus du nœud.

9. Retourner l'animal et dégager le nerf sur tout son trajet jusqu'au genou en coupant les masses musculaires.

10. Séparez le nerf de l'animal en coupant les attaches conjonctives et les ramifications en le soulevant délicatement.

11. Garder le nerf dans un récipient avec de la solution de Ringer.

Ne pas oublier de rincer l'animal avec de la solution de Ringer régulièrement.

* Nous remercions Professeur Bernard Fontas de l'université Paris XII (Créteil) de nous avoir initiés à la manipulation des grenouilles.

2. Articles publiés dans les revues à comité de lecture

Dans cette section sont rassemblés les articles portant sur le sujet de la thèse et dont je suis un d'auteurs. Ils ont paru dans les revues suivantes :

1. J. B. Masson, A. Podzorov, and G. Gallot, *Anomalies in the disappearance of the extraordinary electromagnetic transmission in subwavelength hole arrays*, *Optics Express* **16**, 4719-4730 (2008).
2. A. Podzorov, and G. Gallot, *Low-loss polymers for terahertz applications*, *Applied Optics* **47**, 3254-3257 (2008).
3. J. B. Masson, A. Podzorov, and G. Gallot, *Extended Fano model of extraordinary electromagnetic transmission through subwavelength hole arrays in the terahertz domain*, *Optics Express* **17**, 15280-15291 (2009).

Anomalies in the disappearance of the extraordinary electromagnetic transmission in subwavelength hole arrays

Jean-Baptiste Masson, Alexander Podzorov and Guilhem Gallot

Laboratoire d'Optique et Biosciences, Ecole Polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau, France
INSERM U 696, 91128 Palaiseau, France
Guilhem.Gallot@polytechnique.edu

Abstract: We studied the evolution of the Extraordinary Electromagnetic Transmission (EET) through subwavelength hole arrays versus hole size. Here, we show that for large holes EET vanishes and is replaced by another unusual transmission. A specific hole size is found where all the characteristics of the EET vanish and where most usual models fail to describe the transmission except full 3D simulations. The transition between these two domains is characterized by the discontinuity of parameters describing the transmission, in particular the resonance frequency. This transition exhibits a first order phase transition like behavior.

© 2008 Optical Society of America

OCIS codes: (999.9999) Extraordinary Electromagnetic Transmission; (050.1940) Diffraction and gratings : Diffraction; (260.3090) Infrared, far.

References and links

1. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays," Nature **391**, 667-668 (1998).
2. A. Nahata, R. A. Linke, T. Ishi, and K. Ohashi, "Enhanced nonlinear optical conversion from a periodically nanostructured metal film ," Opt. Lett. **28**, 423-425 (2003).
3. H. A. Bethe, "Theory of diffraction by small apertures," Phys. Rev. 66, 163-182 (1944).
4. C. J. Bouwkamp, "Diffraction Theory," Rep. Prog. Phys. **17**, 35-100 (1954).
5. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," Nature **424**, 824-830 (2003).
6. T. J. Kim, T. Thio, T. W. Ebbesen, D. E. Grupp, and H. J. Lezec, "Control of optical transmission through metals perforated with subwavelength hole arrays," Opt. Lett. **24**, 256-258 (1999).
7. L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry, and T. W. Ebbesen, "Theory of extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays," Phys. Rev. Lett. **86**, 1114-1117 (2001).
8. S. C. Hohng, Y. C. Yoon, D. S. Kim, V. Malyarchuk, R. Müller, Ch. Lienau, J. W. Park, K. H. Yoo, J. Kim, H. Y. Ryu, and Q. H. Park, "Light emission from the shadows: surface plasmon nano-optics at near and far fields," Appl. Phys. Lett. **81**, 3239-3241 (2002).
9. R. Gordon, A. G. Brolo, A. McKinnon, A. Rajora, B. Leathem, and K. L. Kavanagh, "Strong polarization in the optical transmission through elliptical nanohole arrays," Phys. Rev. Lett. **92**, 037401 (2004).
10. A. Degiron, H. J. Lezec, W. L. Barnes, and T. W. Ebbesen, "Effects of hole depth on enhanced light transmission through subwavelength hole arrays," Appl. Phys. Lett. **81**, 4327-4330 (2002).
11. E. Altewischer, M. P. van Exter, and J. P. Woerdman, "Plasmon-assisted transmission of entangled photons," Nature **418**, 304-306 (2002).
12. E. Devaux, T. W. Ebbesen, J.-C. Weeber, and A. Dereux, "Launching and decoupling surface plasmons via micro-gratings," Appl. Phys. Lett. **83**, 4936-4939 (2003).

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

13. Q. Cao and P. Lalanne, "Negative role of surface plasmons in the transmission of metallic gratings with very narrow slits," Phys. Rev. Lett. **88**, 057403 (2002).
14. Y.-H. Ye and J.-Y. Zhang, "Middle-infrared transmission enhancement through periodically perforated metal films," Appl. Phys. Lett. 84, 2977-2980 (2004).
15. J. Gomez Rivas, C. Schotsch, P. Haring Bolivar, and H. Kurz, "Enhanced transmission of THz radiation through subwavelength apertures," Phys. Rev. B **68**, 201306(R) (2003).
16. D. Qu and D. Grischkowsky, "Observation of a New Type of THz Resonance of Surface Plasmons Propagating on Metal-Film Hole Arrays," Phys. Rev. Lett. **93**, 196804 (2004).
17. F. Miyamaru and M. Hangyo, "Finite size effect of transmission property for metal hole arrays in subterahertz region," Appl. Phys. Lett. **84**, 2742-2745 (2004).
18. J. Gomez Rivas, C. Janke, P. H. Bolivar, and H. Kurz, "Transmission of THz radiation through InSb gratings of subwavelength apertures," Opt. Express **13**, 847-859 (2005), http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=oe-13-3-847.
19. H. Cao and A. Nahata, "Resonantly enhanced transmission of terahertz radiation through a periodic array of subwavelength apertures," Opt. Express **12**, 1004-1010 (2004), http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=oe-12-6-1004
20. J.-B. Masson and G. Gallot , "Coupling between surface plasmons in subwavelength hole arrays," Phys. Rev. B **73**, 121401(R) (2006).
21. D. Qu, D. Grischkowsky and W. Zhang, "Terahertz transmission properties of thin, subwavelength metallic hole arrays," Opt. Lett. **29**, 896-898 (2004).
22. T. Thio, H. F. Ghaemi, H. J. Lezec, P. A. Wolff, and T. W. Ebbesen, "Surface-plasmon-enhanced transmission through hole arrays in Cr films," J. Opt. Soc. Am. B **16**, 1743-1748 (1999).
23. A. K. Azad, Y. Zhao, and W. Zhang, "Transmission properties of terahertz pulses through an ultrathin subwavelength silicon hole array," Appl. Phys. Lett. 86, 141102 (2005).
24. F. Przybilla, C. Genet, and T. W. Ebbesen, "Enhanced transmission through Penrose subwavelength hole arrays," Appl. Phys. Lett. **89**, 121115 (2006).
25. T. Matsui, A. Agrawal, A. Nahata and Z. V. Vardeny, "Transmission resonances through aperiodic arrays of subwavelength apertures," Nature **446**, 517-521 (2007).
26. D. Grischkowsky, S. R. Keiding, M. van Exter, and Ch. Fattinger, "Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors," J. Opt. Soc. Am. B **7**, 2006-2015 (1990).
27. C. C. Chen, "Transmission of microwave through perforated flat plates of finite thickness," IEEE Trans. Microwave Theory Technol. **21**, 1-6 (1973).
28. J.A. Besley, N.N. Akhamediev, and P.D. Miller, "Periodic optical wavequides: exact Floquet theory and spectral properties," Studies in Applied Mathematics **101**, 343-355 (1998).
29. U. Fano, "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts," Phys. Rev. **124**, 1866-1875 (1961).
30. C. Genet, M.P. van Exter, J.P. Woerdman, "Fano-Type interpretation of red shifts and red tails in hole array transmission spectra," Opt. commun. **225**, 331-336 (2003).
31. J.-B. Masson, A. Podzorov and G. Gallot , "Generalized parabolic Fano model of extraordinary electromagnetic transmission in subwavelength hole arrays," submitted.
32. K. J. Klein Koerkamp, S. Enoch, F. B. Segerink, N. F. van Hulst and L. Kuipers, "Strong influence of hole shape on extraordinary transmission through periodic arrays of subwavelength apertures," Phys. Rev. Lett. **92**, 183901 (2004).
33. L. F. Li, "New formulation of the Fourier modal method for crossed surface-relief gratings," J. Opt. Soc. Am. A **14**, 2758-2767 (1997).
34. C.M. Soukoulis, "Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century," NATO Science Series Vol. **563** (Kluwer, Dordrecht, 2001).
35. J.-Y. Laluet, E. Devaux, C. Genet, T. W. Ebbesen, J.-C. Weeber and A. Dereux, "Optimization of surface plasmons launching from subwavelength hole arrays: modelling and experiments," Opt. Express **15**, 3488-3495 (2007), http://www.opticsinfobase.org/abstract.cfm?URI=oe-15-6-3488.
36. E. Devaux, T. W. Ebbesen, J.-C. Weeber and A. Dereux, "Launching and decoupling surface plasmons via micro-gratings," Appl. Phys. Lett. **83**, 4936-4939 (2003).
37. E. Ozbay, "Plasmonic : merging photonics and electronics at nanoscale dimensions," Science **311**, 189-193 (2006).
38. Comsol Multiphysics, Comsol Inc., Burlington, MA.
39. M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, S. E. Bell, R. R. Bell, J. R. W. Alexander, and C. A. Ward, "Optical-properties of the metals Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, and W in the infrared and far infrared," Appl. Opt. **22**, 1099-1119 (1983).
40. Magnetic Properties of Metals, Landolt-Bornstein, Group III: condensed matter, Springer-Verlag, Berlin (1986).
41. J. D. Jackson, Classical Electrodynamics, 3rd edition, John Wiley & Sons (1999).
42. M. Born, E. Wolf, Principle of Optics, 7th edition, Cambridge University Press (2001).
43. F. Schawbl, Statistical Mechanics, Springer (2000).
44. H.E. Stanley, Introduction to phase transitions and critical phenomena, Oxford science publications (1971).

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

45. J.-B. Masson and G. Gallot, "Experimental evidence of percolation phase transition in surface plasmons generation," ArXiv:cond-mat/0611280v1 (2006).

1. Introduction

In recent years, the discovery of an unexpected Extraordinary Electromagnetic Transmission (EET) through arrays of subwavelength holes [1] has generated numerous experimental and theoretical works. The EET shows an enhancement of several order of magnitude [2] with respect to usual hole theory [3, 4], and can even exceed the surface ratio occupied by the holes. Since this demonstration, many experiments have been made both to characterize and model this EET, in the optical [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12], infrared [13, 14] and terahertz ranges [15, 16, 17, 18, 19, 20]. In the terahertz domain, EET is related to Surface Plasmon Polaritons [21]. These experiments studied the evolution of the EET versus hole diameter and shape [16, 9, 22, 23], lattice geometry [1, 24, 25], film thickness [10], etc.

Several models have been designed to describe this EET. Most of them are based either on surface plasmons or dynamical diffraction effects. Furthermore, these models are often completed by full three-dimensional (3D) simulations, either Finite Element Modeling (FEM) or Finite Difference Time Domain (FDTD) method.

Here we experimentally studied in the terahertz domain the continuous evolution of the EET through arrays of subwavelength holes versus hole size. We show that for large holes (but still subwavelength dimensions) EET vanishes and is replaced by a transmission of different kind. Most interestingly, the transition between these two domains is characterized by the discontinuity of many parameters describing the transmission, in particular the resonance frequency, and also exhibits a first order phase transition-like behavior. These results have been confronted with several models and simulations, and full 3D FEM simulation was found to be the only one calculation describing the discontinuity. After presenting the experimental results and data analysis, we shall then discuss the origin of the discontinuity and the necessity to use full 3D calculation.

2. Experiments and results

The long-wavelength terahertz domain offers the advantage of a precise control of the geometry. It allows an accurate design of hole shape and dimensions of arrays of subwavelength holes. The realization of ultra-thin ($\lambda/50$) nickel plates removes possible wave-guiding Fabry-Pérot resonances. Furthermore, no plasma resonance is present in the terahertz domain, contrary to the visible one. One must notice that a unique set of experimental conditions can be achieved in the terahertz range. Here, the arrays may at the same time have a thickness h very small compared to the wavelength ($h \approx 8\,\mu$m in our experiments) and large compared to the skin depth δ of the electromagnetic field ($\delta \ll 1\,\mu$m). Thus the arrays may be considered to be almost purely two dimensional ($D \gg h \gg \delta$ where D is the size of the holes). On the contrary in the visible, the skin depth is relatively larger, since it scales as $\sqrt{\lambda}$. The system is 3D in the visible range ($D \approx h \gg \delta$), and our results may not be reproducible in the visible range since such conditions are hardly obtained.

The structures used in the present experiment are made of free-standing electroformed ultra-thin nickel plates, with precision of design better than 1 μm (figure 1A). Series of two-dimensional arrays of square and round subwavelength holes (54 arrays of 16 by 16 holes) have been designed and analyzed. Terahertz spectra are recorded using standard terahertz time-domain spectroscopy [26]. Broadband linearly polarized subpicosecond single cycle pulses of terahertz radiation are generated and coherently detected by illuminating photoconductive antennas with two synchronized femtosecond laser pulses (figure 1B). The sample is positioned

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

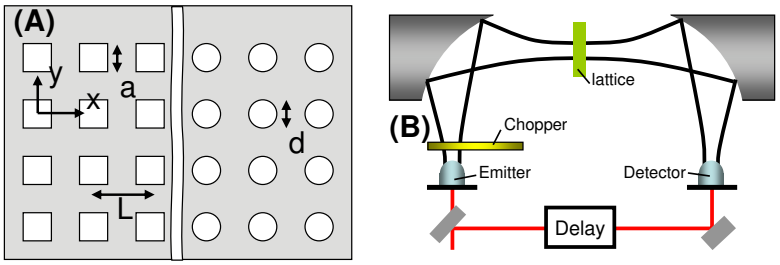


Fig. 1. **(A)** Geometry of the square and round arrays of subwavelength holes. **(B)** Terahertz time domain spectroscopy setup.

on a 10 mm circular hole, in the linearly polarized, frequency independent, 4.8 mm-waist ($1/e$ in amplitude) Gaussian THz beam. Numerical Fourier transform of the time-domain signals with and without the sample gives access to the transmission spectrum of the subwavelength structures. The dynamics of the EET is recorded over 240 ps, yielding a raw 3 GHz frequency precision after numerical Fourier transform, with 10^4 signal to noise ratio in 300 ms acquisition time. The resonance frequency is obtained by fitting the resonance with a parabolic function taking into account 20 points over the resonance. Therefore the precision is better than the single point precision, and below 1 GHz.

Characteristic spectra are presented in figure 2. For small holes, typical features of 2D lattice EET can be observed (figure 2, colored lines) with sharp maxima, asymmetric resonance and resonance frequencies scaling as $\sqrt{2}$ [1]. A resonance frequency shift versus hole size is also observed. For very tiny holes, first and second resonances agree well with theoretical resonance frequencies given by Bloch wave model at 0.5 and 0.707 THz, respectively [4], for a lattice period of L = 600 μm. However for larger holes the spectra exhibit unusual features (figure 2, black line). The spectra exhibit large, symmetric resonances with resonance frequencies remaining constant with the hole size, and scaling as a factor 2. These are not characteristics of the EET anymore, even though the transmission energy still exceeds the sum of transmission of all the holes. All resonances not scaling as integers have disappeared. It then appears that the spectral features originate from a complex interplay between the geometrical resonance of the array and the shape and size of the holes. The array periodicity provides approximatively the resonance positions ($L = 600\,\mu$m gives $\nu = 0.5$ THz as first resonance). As previously found by [27], it can be observed that the increase of the size of the holes shifts the resonance frequencies toward lower frequencies. The size of the individual holes acts as a high pass filtering of the incident wave and this filtering interacts with the lattice structure. Then, the shape of the holes finely further tunes the resonance frequency. We observe that two types of transmissions are possible through these arrays depending on the hole size. For small sizes, the plates behave according to EET characteristics, whereas for large holes, the light differently diffracts on the array.

3. Quantitative study

We quantitatively studied the generation and propagation of EET by analyzing the terahertz transmission spectra of the series of free-standing subwavelength 2D lattices with increasing quantity of metal, while the periodicity remained constant. In order to have unitless parameters so that arrays of different shape could be compared, a filling parameter p is defined as the ratio

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

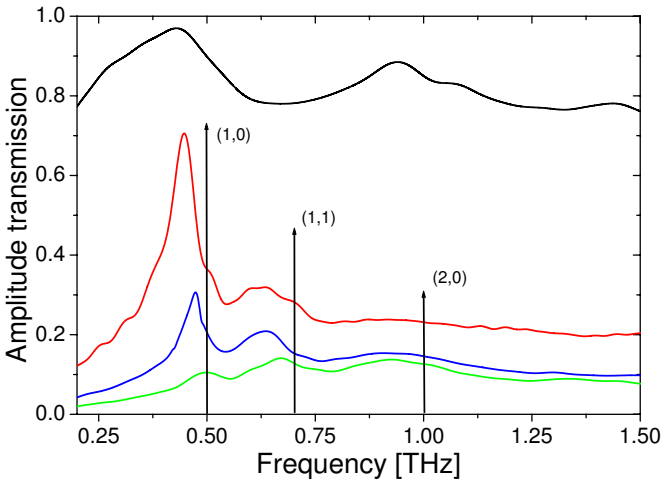


Fig. 2. 2D lattice spectra of square holes, at low filling ($a = 450\,\mu$m, black line) and high fillings ($a = 290\,\mu$m red line, $a = 210\,\mu$m blue line and $a = 190\,\mu$m green line). Arrows show theoretical Bloch wave theory frequencies ($\nu = \frac{c}{L}\sqrt{i^2 + j^2}$) and the numbers inside parentheses specify the order of the maxima (i, j). The lattice period is $L = 600\ \mu$m.

between the surface of the metal S_m and the surface of the holes S_a in the lattice,

$$p = S_m / S_a. \tag{1}$$

Then for square holes of width a, $p = L^2/a^2 - 1$ and for round holes of diameter d, $p = \frac{4}{\pi}L^2/d^2 - 1$ with L the lattice period. The evolution of frequency ν of the first resonance is given by the normalized frequency shift

$$\Delta\nu = \nu_0 - \nu, \tag{2}$$

where ν_0 is the limit resonance frequency for tiny holes, given by Bloch theory as $\nu_0 = \frac{c}{L}$. Furthermore, we define U as the total electromagnetic energy transmitted through the plate

$$U = \frac{\int A_t^2(t)\,dt}{\int A_0^2(t)\,dt}, \tag{3}$$

where A_t and A_o are the measured amplitudes of the electric fields with and without the sample, respectively. We also define a quality factor by $Q = \left|\frac{\partial U}{\partial p}\right|$. It describes how strongly a small change in the quantity of metal affects the transmission characteristic of the plates. The last parameter ΔW is the full width at half maximum of the first resonance. We focused on the observation and evolution of these parameters, which provide fundamental insights on the nature of the generation and propagation of the EET.

The evolution of $\Delta\nu$, Q and ΔW versus p are given by figure 3 for square and round holes with a lattice period $L = 600\,\mu m$. Each point (filling parameter) is provided by a corresponding free-standing plate. For each hole shape, two domains are clearly distinguishable, limited by a discontinuity of all the parameters, and at the same filling parameter p_c. However, p_c is different for square and round holes: $p_c = 1.03 \pm 0.01$ for square holes and $p_c = 1.37 \pm 0.01$ for round holes. Transmission spectra just before and after the transition filling parameter for round holes

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

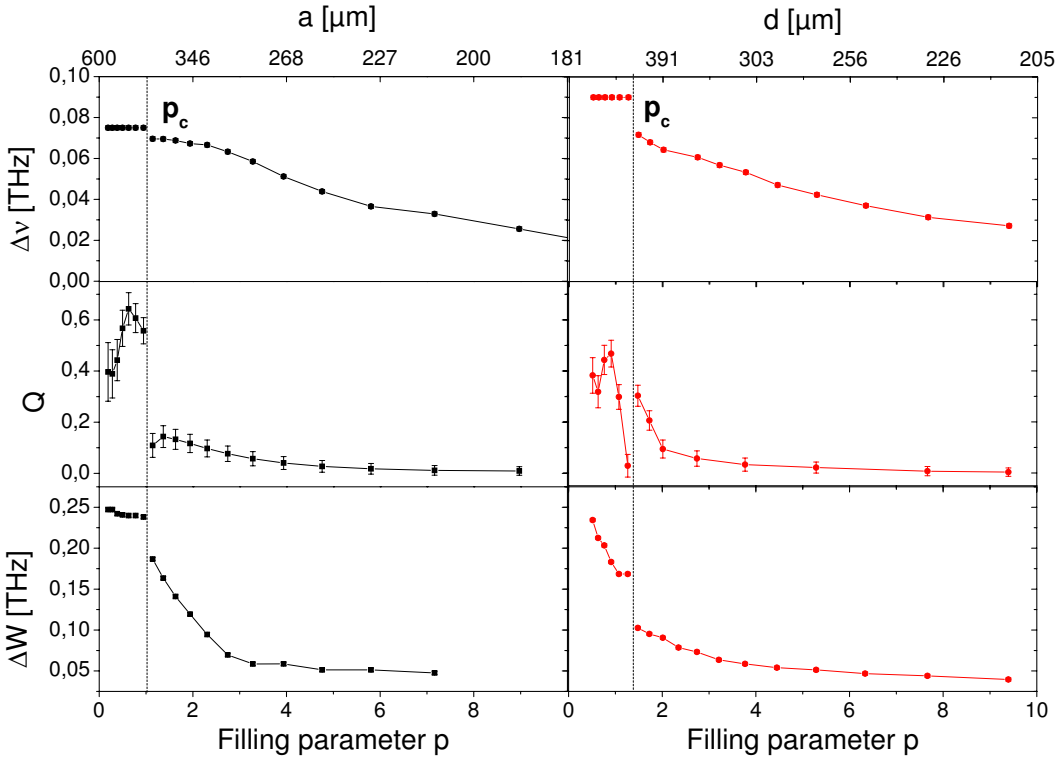


Fig. 3. Evolution of $\Delta\nu$, Q, and ΔW versus filling parameter. Results for square and round holes are in black and red, respectively. The lattice period is $L = 600$ μm.

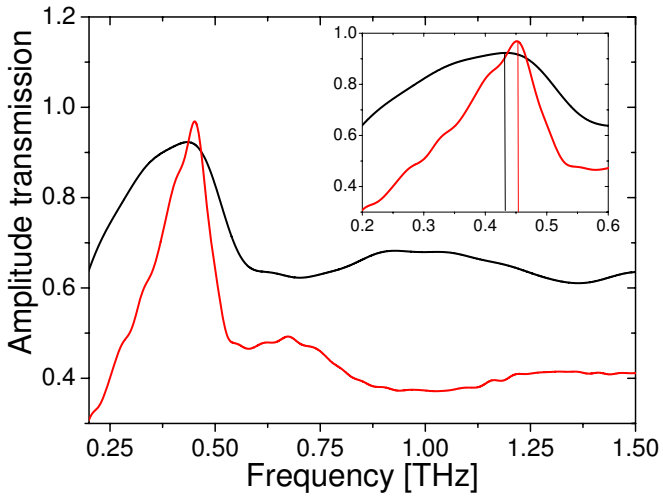


Fig. 4. Lattice spectra of round holes, just before ($p = 1.26$, black) and after ($p = 1.48$, red) the discontinuity at $p_c = 1.37$. Inset gives details of the frequency shift.

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

are shown in figure 4. More precisely, $\Delta\nu$ is constant below p_c and corresponds to the first order of diffraction. Across p_c, $\Delta\nu$ jumps to lower values, and then continuously decreases toward 0. The jump is small, respectively 5 and 19 GHz for square and round holes, but easily observable and is also supported by the slopes of the curves. Evolution of ΔW is similar, except that it not constant before discontinuity, in particular for round holes. The behavior of Q is more complex. First, the evolution in each domain is non monotonic. The discontinuity is clearly visible for square holes, less important for round holes. All the curves with the same hole shape show discontinuity for the same value of p_c. We emphasize the point that p_c is different for square and round holes. It is due to different limit conditions between adjacent interacting holes. As a consequence, the distribution of distance (then the quantity of available metal) is different between square and round holes, much sharper for round holes. And the ability for the electromagnetic wave to couple through surface waves is modified.

4. Modeling

Experiments have shown an unusual transmission transition through the arrays. We tested several models in order to determine which domains could be described and under which validity conditions (the list of model used is clearly not exhaustive). Since none of the models gave satisfactory results near the discontinuity domain, we also carried out full 3D *ab initio* finite element simulations for directly solving Maxwell's equations.

1. A model widely used in the microwave range has been developed by C.C. Chen in 1973 [27]. This model takes the finite thickness ($2l_1 = 8\ \mu$m in our experiments) into account. It is based on the superposition theorem, and decomposes the problem into symmetric and antisymmetric plane wave excitations. Both electric and magnetic fields, on both sides of the holes, are expanded into a set of Floquet modes Φ_{pqr}, where p and q are the spatial modes, and r denotes TE or TM mode [28]. Each mode has a propagation constant γ_{pq}, and a modal wave admittance ξ^f_{pqr}. Inside the holes, the waves are expressed as waveguide modes Ψ_{mn}. The amplitude of the electric field is given by A_{00r}. By matching the boundary conditions on both sides of the holes,

$$2\sum_{r=1}^{2} A_{00r}\xi^f_{00r}\Phi_{00r} = \sum_{r=1}^{2}\sum_{pq}^{\infty}\xi^f_{pqr}\Phi_{pqr}\int_{apert.}\Phi^*_{pqr}E_t\,ds + \sum_{r=1}^{2}\sum_{mn}^{\infty}F_{mnr}Y_{mnr}\Psi_{mnr}, \qquad (4)$$

   where $\mathbf{E}_t$ is the transverse electric field, and F_{mnr} and Y_{mnr} are the modal coefficients of the waveguide modes.

   This model neglects the near field interactions and makes the hypothesis that the electromagnetic wave can be broken into waveguide modes in a subwavelength hole. The calculation are the solid green lines on figure 5A. This model gives a general good shape evolution for the three parameters. It fails rapidly for $p < p_c$, does not catch the discontinuities and $\Delta\nu$ diverges rapidly for $p \approx p_c$.

2. The Fano model [29, 30, 20] was originally derived to describe autoionization phenomena. Its extension to EET distinguishes two interfering contributions: a continuum non resonant one associated with the direct scattering of the incident field by the subwavelength holes $|\psi_E\rangle$, and a discrete resonant one related to EET excitation $|\phi\rangle$. The transmission is then described by the interaction of a continuum with an isolated resonant level. This model provides an interesting description of the transmission through subwavelength arrays. Although it does not directly deal with Maxwell's equations, it allows a new approach in modeling the interaction of light with the subwavelength hole arrays.

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

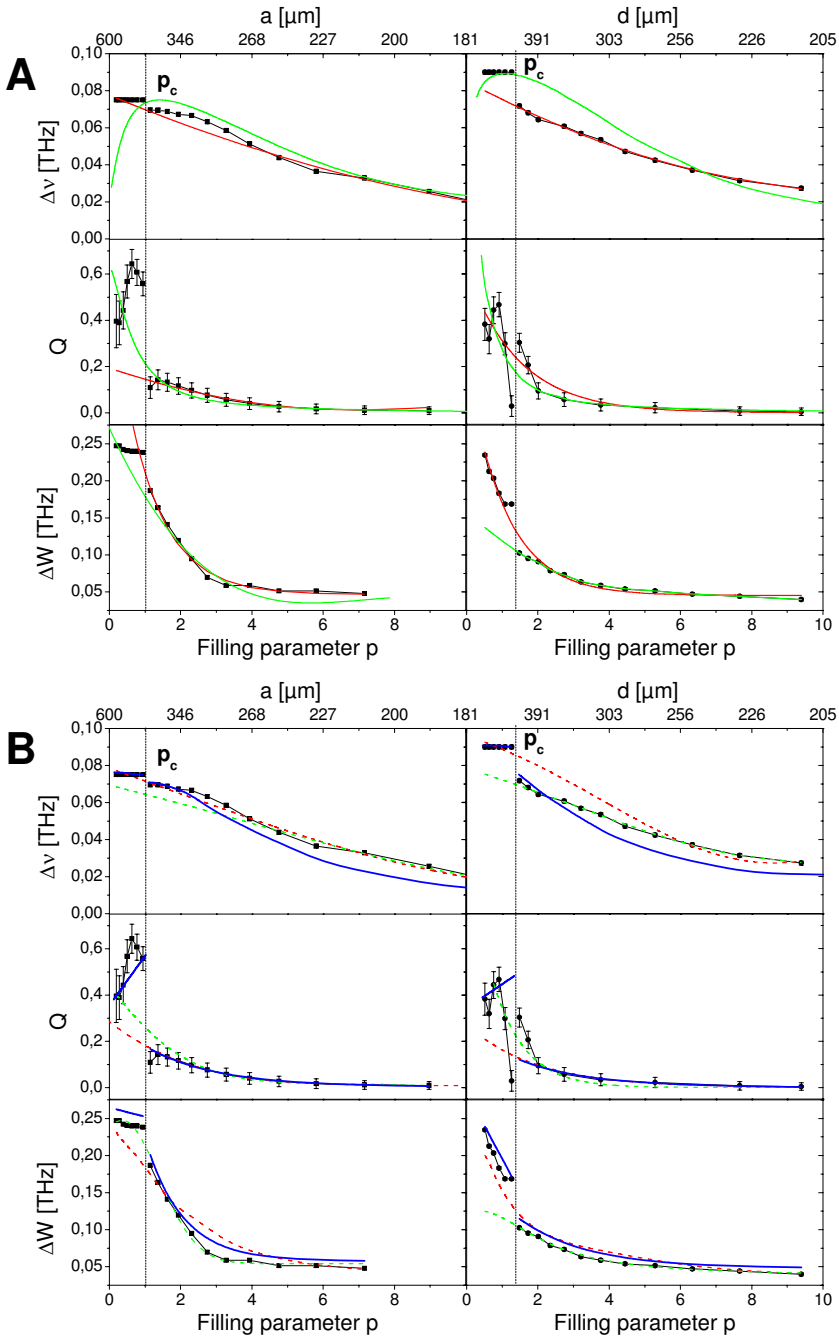


Fig. 5. Experimental results with the calculation from five models. Experimental results are exposed with the same geometry as figure 3 for square (left) and round (right) holes. The five models are: Chen model (solid green lines), Fano model (solid red lines), Fourier Modal Model (dashed red lines), Surface Plasmon Scattering model (dashed green lines) and Finite Element Method (solid blue lines).

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

The total transmission is given by [29]

$$T = \alpha \frac{(q+\varepsilon)^2}{1+\varepsilon^2} \qquad \text{with} \qquad \varepsilon = \frac{E - E_\varphi - \mathrm{Hilb}(V_E)}{\pi V_E^2}, \tag{5}$$

where α is a numerical constant, q^2 is proportional to the ratio of the transition probabilities to the isolated level, and to the portion of the continuum that is not interacting. E_φ is the energy of the isolated level and $\mathrm{Hilb}(V_E)$ is the Hilbert transform of $V_E = \langle \psi_E | V | \phi \rangle$, where V is the interaction potential between the isolated level and a level of the continuum with energy E. Contrary to the approximation of the Fano model previously used in EET [30], we re-introduced the original dependence of V_E with respect to E [29]. We assumed a parabolic potential for V which provides a Gaussian wave function for the fundamental level of $|\phi\rangle$, and leads to $V_E = Ae^{-BE^2}$. Here, A and B are parameters of the extended model [31]. The calculations are the solid red lines on figure 5A. This model gives good fits for high p values, but begins to differ from experimental curves near p_c. This model does not catch the discontinuities.

3. In the Fourier Modal Method (FMM) [32, 33, 34], the incident electromagnetic field is decomposed into a modal basis. All modes, even the evanescent ones, are solved through an eigenvalue problem in the Fourier space, which provides the projection of the q^{th} mode wave vector γ_q along z axis (eigenvalues) and the field distribution $\Phi_q(x,y)$ (eigenvectors). The field components around the hole area are written as

$$E_r(x,y,z) = \sum_q \left[u_q \exp(i\gamma_q z) + d_q \exp(-i\gamma_q z) \right] \phi_q(x,y), \tag{6}$$

where $r = x$ or y, u_q is the amplitude of the upward decaying modal fields, and d_q is the amplitude of the downward decaying modal fields. This model also partially neglects near field interactions and is based on modal decomposition. The precision of the FMM and its ability to describe experimental results depend in principle on the limit of the development. In describing our experimental data, we show simulation with a 30^{th} order development. We also checked the convergence of the algorithm for higher order calculation. We found less than 1% variation in field transmission. Surprisingly, this model is also unable to describe the discontinuity between the two kinds of transmission. It is possible that part of the near field interactions are not entirely described, as well as the complete decomposition of the field on the surface of the metal. The calculations are the dashed red lines on figure 5B. This model gives better result for square holes than for round holes.

4. A model based on surface plasmon scattering [35, 36] was also considered. An incoming electric field $\mathbf{E}_{in}$ of wave vector $\mathbf{k}_{in}$ is decomposed near the holes into a two dimensional surface wave that is scattered away from the hole as a spherical waves $\exp(ik_{SP}r_n)/\sqrt{r_n}$ with $k_{SP} = \frac{2\pi}{\lambda}\sqrt{\frac{\varepsilon_m}{1+\varepsilon_m}}$ and ε_m the dielectric constant of the metal. The total surface plasmon field is evaluated as the sum of all fields emitted from each holes,

$$\vec{E}_{tot} = \sum_n \frac{\exp(ik_{SP}r_n)}{\sqrt{r_n}} \exp(i\mathbf{k}_{in} \cdot \boldsymbol{\delta}_n)(\mathbf{e}_{SP} \cdot \mathbf{E}_{in}) \tag{7}$$

with $\mathbf{e}_{SP}$ is a unitary polarization vector, $\boldsymbol{\delta}_n$ is the n^{th} source from the center of the array. This model is based on the assumption that surface plasmons are excited by the plane wave, or that the arrays generate surface plasmon like interactions [37]. Near field

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

interactions are neglected. The calculations are the dashed green lines on figure 5B. This model is in good agreement with experimental results for $p > p_c$. Results are still good near p_c. But it does not catch the discontinuities and fails to describe experimental results for $p < p_c$.

5. Finally, as none of the considered models were able to fit the discontinuities we performed full 3D numerical simulations. We carried out a direct local resolution of Maxwell's equations through a full 3D *ab initio* Finite Element Method (FEM) analysis [20, 38] of the electric field propagating through the array. This method allows the calculation of the transmitted THz electromagnetic field and takes into account the near-field effects on the array. To reduce the size of the simulation box, we used a unitary cell with one hole in its center, with adequate boundary conditions. The precision of the simulations are controlled by progressively reducing the adaptive mesh size, in particular in the subwavelength holes. Typical mesh dimensions are $\lambda/700$ in the holes and $\lambda/50$ outside, yielding to a total precision on the transmitted electric field of 0.1%. The relative permittivity of nickel is $\varepsilon = -9.7 \times 10^3 + 1.1 \times 10^5 i$, and relative permeability is 100 (in Gaussian units) [39, 40]. The calculations are the solid blue lines on figure 5B. The FEM analysis is the only one to fit the three discontinuities on square and round holes. The simulations give the general evolution for $\Delta\nu$ and ΔW with small shifts, which are the consequence of multiple reflections of the electromagnetic waves inside the simulation box. The evolution of Q is also well described by the simulation.

5. Discussion

We shall now discuss here the origin of the observed discontinuity. For small apertures, the transmission properties are given by a complex interplay between waves diffracted by the holes, and waves at the surface of the metal. When the aperture size increases, less metal remains to guide the coupling between holes, up to a point where the surface waves can no more couple the holes and where a transition between two coupling regime appears. An interesting parallel can be drawn with waveguides, even though the plate thickness is negligible compared to the wavelength in our experiment. The frequency cut-off of a hollow waveguide provides the limit wavelength above which the wave can no more propagate. It is given by the cross section of the waveguide. For circular aperture, the wavelength cut-off of the TE_{10} mode is $\lambda_c = 2.61d$ and is equal to $575\,\mu$m at $p_c = 1.37$ ($d = 220\,\mu$m). For symmetry reasons, the corresponding mode for square apertures is TE_{11}. This is justified by the invariance of the shape of the transmission spectra with respect to the incident polarization angle we experimentally observed, as well as in [9]. Here, the cut-off is $\lambda_c = \sqrt{2}a = 595\,\mu$m with $p_c = 1.03$ ($a = 421\,\mu$m). Both cut-off wavelengths for square and round holes are very close to the lattice period of $600\,\mu$m. Therefore, the transition seems to arise when the quantity of metal goes below the quantity given by the corresponding cut-off wavelength. At this point, the number of degrees of freedom of the surface waves diminishes. The propagation at the surface of the metal being prohibited, the system evolves from 2D to 1D characteristics, as hinted by the shapes of the spectra before and after p_c (see fig. 4): 2D as the resonance frequencies scale as $\sqrt{2}$ for $p > p_c$ and 1D as they scale as integers for $p < p_c$.

We know discuss the reasons why all the models but FEM fit for the region of enhanced transmission but fail to reproduce the discontinuity. Existing models of EET agree well with our experimental results for small holes, but none shows any discontinuity. One approach is the question of the developments of the Maxwell's equations solution in such theories under our experimental conditions, and then of the involved scalar or vectorial approximations. Most generally these models are derived from Green's theorem which gives the field $\psi(\mathbf{x})$ behind the aperture and from Kirchhoff's approximation [41]. Assuming small holes compared to the

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

wavelength [3], one obtains

$$\psi(\mathbf{x}) \propto \frac{e^{ikR}}{R}\left[\nabla'\psi_0 + ikR\left(1+\frac{i}{kR}\psi_0\right)\right], \tag{8}$$

where ψ_0 is the field just before the hole, and $\mathbf{R} = \mathbf{x} - \mathbf{x}'$. Even though this approximation gives mostly very good results in Dirichlet (or Neumann) boundary conditions, it is known [41] that it does not hold in mixed boundary conditions, where both ψ and $\nabla'\psi(\mathbf{x}')$ are fixed. Here, the plate thickness is negligible compared to the wavelength, resulting in a discontinuity of ψ in the hole and then in mixed boundary conditions. To obtain the exact boundary conditions, one then must apply Maxwell's equations. Otherwise, subsequent calculation of the diffracted fields may contain errors. Similar demonstration can be done with vectorial theory. However, one must emphasize that Kirchhoff's approximation gives good results for small holes, showing that the boundary conditions are essentially given by Dirichlet conditions. Near the transition, the wave propagation at the surface of the metal is strongly attenuated, and do not anymore only contribute to the boundary conditions. The fields inside the holes also play a role and the boundary conditions are then mixed. Therefore only full 3D resolution of Maxwell's equations can provide a satisfactory result.

Two conclusions can be drawn from these results. Most models are able to fit part of the dynamics of the EET. For $p < p_c$, none of the models used here is able to describe the evolution of the three parameters nor do they reproduce the discontinuity of the parameters. Finally only finite element programming is able to describe the discontinuities in the evolution of $\Delta\nu$, Q and ΔW.

Bethe theory [3, 4, 42] describes the transmission through one subwavelength hole. Considering no interaction between the holes of the array, the transmitted spectra through the arrays may be fitted for $p < p_c$ using the sum of one dimensional array of individual Bethe transmissions

$$T = -i\frac{2\pi\nu}{c}\sum_{j=1}^{N}\frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}_j|}\int_{hole_j}\frac{1}{\pi^2}\left(i\frac{2\pi\nu}{c}\sqrt{d^2-r_j'^2}\,\mathbf{H}_o + \frac{1}{2\sqrt{d^2-r_j'^2}}\mathbf{r}_\mathbf{j}'\times\mathbf{E}_o\right)d\mathbf{r}'_j \tag{9}$$

with N the number of holes, $\mathbf{r_j}$ the position of the center of hole j, $\mathbf{r}'_j$ the coordinates inside hole j, and $\mathbf{H}_o$ and $\mathbf{E}_o$ the magnetic and the electric field, respectively. If we add an effective spatial period corresponding to the first resonant frequency experimentally detected, we obtain spectra fitting reasonably well the experimental ones (figure 6).

Finally, a surprising parallel can be drawn between the characteristics of the transmission through the subwavelength lattices, and a first order phase transition. Indeed, the frequency of the first resonance (or its width), as well as the quality factor exhibit their discontinuity at the same value of filling parameter. Assimilating the frequency shift $\Delta\nu$ to the order parameter of the system consisting in the electromagnetic field coupled to the subwavelength lattice, and the quality factor Q to the heat capacity, one obtains that the system displays a discontinuity of both its order parameter and heat capacity at the same value p_c. This is literally the definition of a first order phase transition [43, 44]. This parallel could prove to be helpful in conceiving a more general description of the complex interaction between electromagnetic waves and arrays of subwavelength holes, thanks to the important theoretical background of phase transition theories [45].

6. Conclusion

In this paper we showed that the characteristics of the transmission of an electromagnetic field through arrays of subwavelength holes strongly depend on the quantity of metal of the lattices.

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

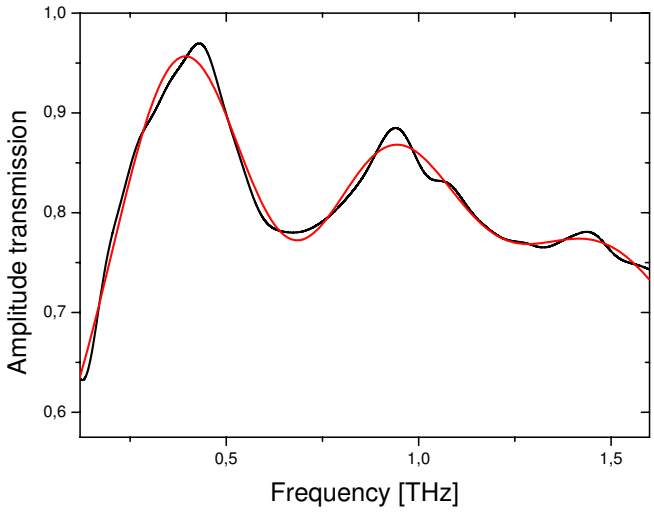


Fig. 6. Transmission spectrum for low filling parameter of round hole arrays ($p = 0.78$, black line) and fit calculated from periodic Bethe transmission (red line).

For small holes, all the characteristics of the EET can be found and several models may partially model the propagation of the electromagnetic waves. For larger holes the EET vanishes, and a new transmission takes place. This new transmission is characterized by symmetric resonances, with frequencies scaling as integers, and an electromagnetic transmission that exceeds the sum of each hole transmission. Finally, the transition between the two transmissions exhibits similar characteristics to first order phase transitions.

We thank Daniel R. Grischkowsky and R. Alan Cheville for the generous donation of the THz antenna used for this work.

#89871 - $15.00 USD Received 16 Nov 2007; revised 12 Dec 2007; accepted 13 Dec 2007; published 21 Mar 2008
(C) 2008 OSA

Low-loss polymers for terahertz applications

Alexander Podzorov and Guilhem Gallot*

Laboratoire d'Optique et Biosciences, École Polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau, France and INSERM U696, 91128 Palaiseau, France

*Corresponding author: guilhem.gallot@polytechnique.edu

Received 25 March 2008; revised 21 May 2008; accepted 23 May 2008; posted 23 May 2008 (Doc. ID 94159); published 12 June 2008

We have performed high-precision terahertz time-domain spectroscopy measurements on polymers (cross-linked polystyrene, TPX, Zeonor) from 0.2 to 4.2 THz. They show very interesting terahertz and visible transparency. We also investigated the terahertz characteristics of PDMS, a polymer extensively used in microfluidics, which showed absorption compatible with terahertz experiments. The thermoplastic properties of these polymers make them suitable for use as lens, window, waveguide, or support materials in such applications as biological imaging or microfluidics necessitating a constant visual control not provided by conventional silicon- or teflon-based devices. © 2008 Optical Society of America

OCIS codes: 300.6495, 300.6250, 320.7150.

1. Introduction

Nowadays, terahertz time-domain spectroscopy (TDS) has become the most popular technique in the still challenging frequency domain between 0.1 and 10 THz [1–8]. Terahertz TDS is based on the generation and detection by means of photoconductive antenna or nonlinear materials of a broadband terahertz electromagnetic pulse propagating in free space. Applications of TDS are numerous in spectroscopy, imaging, and waveguiding [9–13]. Increasing applications would benefit from materials transparent in both the terahertz and the visible domains, in particular imaging applications. Using transparent terahertz and visible materials would allow easy alignment and control of terahertz TDS experiments. The most transparent terahertz material is high-resistivity (HR) silicon [14], but it is totally opaque in the visible. Furthermore, HR silicon has a refractive index of approximately 3.4, generating a power loss at each air–silicon interface of about 30%. Classical visible materials such as silicate glass exhibit strong terahertz absorption [15], and crystals such as sapphire and quartz are anisotropic [1]. An ideal terahertz material should be transparent in the terahertz and visible range. Its refractive index should be low to minimize reflection loss and geometric aberrations in lens design and should match its visible refractive index to allow alignment and control in the visible of the terahertz experiment. Thermoplastic properties would also be of great help in modeling lenses and waveguides.

Here, we investigated several materials that satisfy these requests. We precisely measured their terahertz power absorption and refractive index from 0.2 to 4.2 THz. We also measured their optical properties and refractive index matching. Some of them [polymethylpentene (TPX), cross-linked polystyrene] are well known far-infrared polymers [16–18] and required a better characterization in the terahertz domain. Zeonor is a polyolefin polymer as is TPX, showing improved visible and thermoplastic performances. We also studied PDMS, a polymer increasingly used in molding microfluidic circuits [19]. Even though its terahertz transparency is less efficient than the other tested polymers, PDMS is compatible with terahertz experiments and would prove to be very valuable in this frequency domain.

2. Terahertz Characteristics

The experimental setup is based on the classical terahertz TDS setup [1,3]. Broadband linearly polarized subpicosecond single cycle pulses of terahertz

0003-6935/08/183254-04$15.00/0
© 2008 Optical Society of America

radiation are generated and coherently detected by illuminating photoconductive antennas with two synchronized femtosecond laser pulses from an 800 nm, 12 fs Femtolasers Ti:sapphire oscillator. The samples are positioned in the linearly polarized, frequency-independent, 4.8 mm waist ($1/e$ in amplitude) Gaussian THz beam. The dynamics of the terahertz pulse after propagation through the sample is recorded until a reflected pulse is observed and corresponds to a duration of typically 50 ps, yielding a 20 GHz frequency precision after numerical Fourier transform. A reference scan is taken without the sample. The average of 20 sample and reference scans has been used to increase the signal-to-noise ratio. The sample is enclosed in a box that is purged with dry nitrogen to remove absorption from atmospheric water (relative humidity remains below 1%), and the experiment temperature was 294 K. Numerical Fourier transform of the time-domain signal gives access to the characteristic transmission spectrum of the sample. The terahertz power absorption coefficient $\alpha(\nu)$ and refractive index $n(\nu)$ are calculated from the complex transmission $S(\nu)$ given by the ratio of the complex field spectra of the sample $E(\nu)$ and reference $E_0(\nu)$ scans. The samples are thick enough so that no reflection echoes are observed in the measurement scan window. Therefore Fabry–Perot effects are absent, and the complex transmission $S(\nu)$ is simply given by

$$S(\nu) = \frac{E(\nu)}{E_0(\nu)} = \frac{4\,\bar{n}}{(\bar{n}+1)^2}\exp\left\{i\frac{2\pi\nu}{c}[n(\nu)-1]L\right\} \times \exp\left[-\frac{1}{2}\alpha(\nu)L\right], \quad (1)$$

where L is the thickness of the sample and $\bar{n} = n + i\frac{c\alpha}{4\pi\nu}$ is the complex refractive index. Equation (1) cannot be analytically solved, and a classical iterative method has been used with no approximation [3,20]. Therefore large absorption materials can also be precisely treated.

A. Cross-Linked Polystyrene

Cross-linked polystyrene (PSX) is a rigid, transparent, and colorless copolymer. The sample is provided by Goodfellow SARL, France. It can be easily machined and optically polished. Compared to normal polystyrene, it is harder, more temperature resistant, and most importantly in the terahertz domain, almost insensitive to water adsorption (more than 10 times less [21]). A 9.62 mm thick, 10 mm by 10 mm plate was cut parallel and optically polished. The terahertz absorption and refractive index can be found in Figs. 1 and 2 (triangles). The refractive index is low and nearly constant, and the absorption is very low for a polymer. No birefringence has been observed. These data are in good agreement with previous results on normal polystyrene [17,22] in the overlapping zone but contradict a recent work on materials in the terahertz domain [23].

B. Polymethylpentene

Poly 4-methyl pentene-1 (TPX) is a linear polyolefin polymer widely used in the microwave domain. It is semi-crystalline and thermoplastic. The sample was a 4.93 mm thick, 50 mm diameter plate cut from a rod obtained from Goodfellow SARL, France. It was optically polished in a parallel plate and showed a slightly yellow coloration. It can readily be molded into windows, lenses, or waveguides (molding point between 220 and 240 °C [21]). The terahertz absorption and refractive index can be found in Figs. 1 and 2 (open circles). The refractive index is nearly constant, lower than for PSX. The power absorption is much lower than for PSX. No birefringence has been observed. These data are compatible with results found in [17] in the overlapping zone but not in [18].

C. Zeonor

Zeonor, is a cyclo olefin polymer from Zeon Chemicals LP (ref. 1020R). It is three times less water absorbent than TPX and has excellent oxygen barrier properties. Zeonor is therefore a very good candidate for support material in biological imaging and microfluidic applications [24]. Its molding point is lower than TPX (100 to 105 °C) and can easily be molded into waveguides. The sample was made of three pieces of 2 mm thick optically polished plates stacked together in optical contact. The total thickness was 6.01 mm. The terahertz absorption and refractive index can be found in Figs. 1 and 2 (dots). Zeonor shows terahertz properties close to TPX, with power absorption slightly lower than for TPX.

D. PDMS

Polydimethylsiloxane (PDMS) is the most widely used silicon-based polymer in the design of microfluidic networks. PDMS has also been found to be useful as a matrix for plasmonic composites [19]. Far-infrared characterization has been done down to 1 THz [19]. We extended the measurements from 0.1 to 1.1 THz. We used the Sylgard 184 silicone elastomer

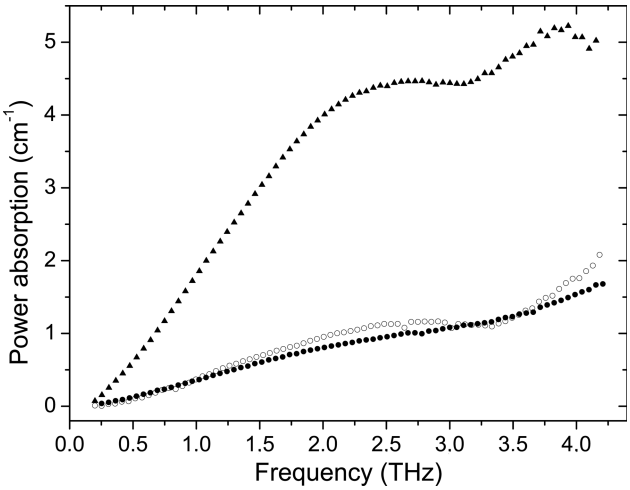


Fig. 1. Measured power absorption coefficient of PSX (triangles), TPX, (open circles), and Zeonor (dots) from 0.2 to 4.2 THz.

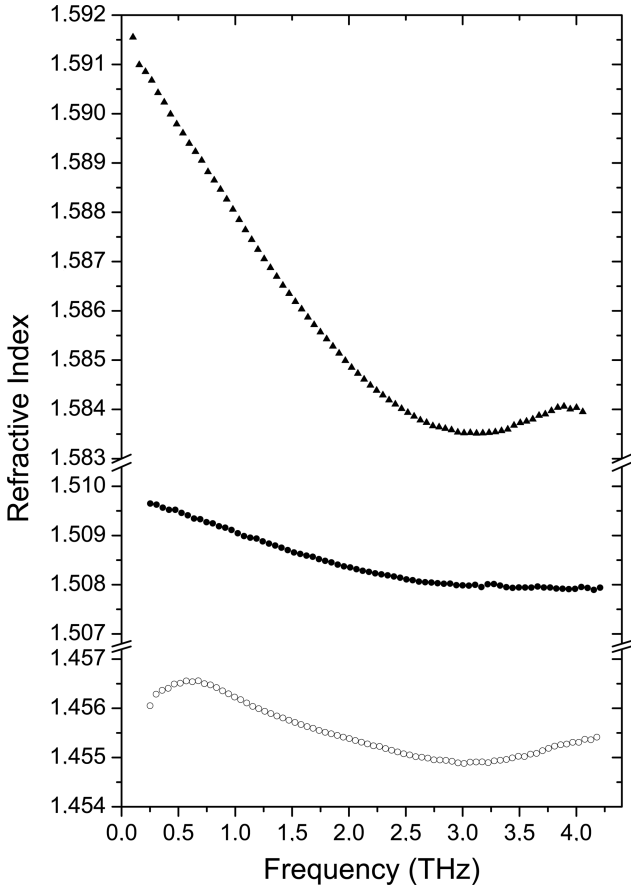


Fig. 2. Measured indices of refraction of PSX (triangles), TPX (open circles), and Zeonor (dots) from 0.2 to 4.2 THz.

kit, from Dow Corning. In a plastic box, we mixed 9 parts of Sylgard 184 prepolymer and 1 part of curing agent. The box was placed for 20 min in a dessicator to degas, then the mixture was poured into a large Petri dish. The Petri dish was placed horizontally in an oven and cured at 70 °C for 60 min. A 10 mm by 10 mm piece was then cut from the center of the PDMS to obtain a parallel plate. Since PMDS is elastic, the thickness has been measured with an optical microscope. The PDMS plate was placed on a reference plane, then both the reference plane and the upper surface were focused by the microscope. The PDMS plate had a thickness of 5.42 ± 0.02 mm. The terahertz power absorption and refractive index are presented in Fig. 3.

3. Visible characteristics of the polymers and comparison with terahertz

The visible optical properties of the polymers have been determined using an Abbe refractometer that provides the optical refractive index n_d as well as the dispersion given by Abbe number $\nu_d = (n_d - 1)/(n_f - n_c)$. Here, n_d, n_f, and n_c refer to the refractive index at 588, 486, and 656 nm, respectively. Table 1 summarizes the optical data of the different polymers, together with the mean terahertz refractive index n_{THz}. As a comparison with HR silicon, L_{ref} is the thickness of polymer plate exhibiting the same loss as HR silicon (interface loss), as

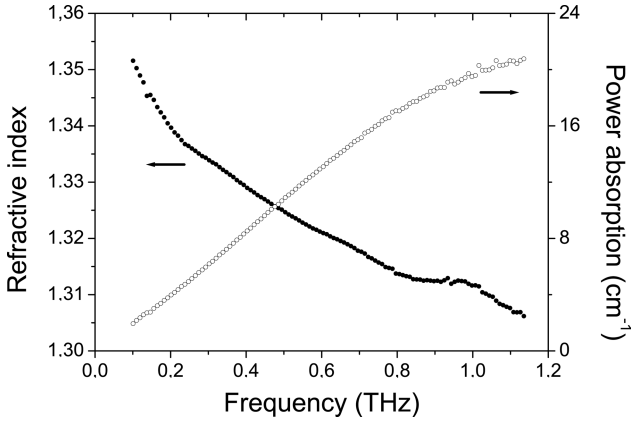


Fig. 3. Measured power absorption coefficient (open circles) and refractive index (dots) of PDMS from 0.1 to 1.1 THz.

depicted in Fig. 4. PSX, TPX, and Zeonor show excellent matching of visible and terahertz refractive index. The refractive index is close to 1.5, providing optimal focusing properties in lens design. TPX and Zeonor show comparable terahertz absorption, Zeonor being slightly more transparent. PSX is more absorbent, by about a factor of 4. Dealing with a thickness of less than 15 mm of TPX or Zeonor (see Table 1) provides better transmission than HR silicon at 1 THz. On the other hand, PDMS shows much higher absorption, even though the refractive index is low. Thickness below the millimeter range is necessary to overcome absorption. It is however compatible with typical microfluidic devices.

4. Conclusion

We performed high-precision terahertz TDS from 0.2 to 4.2 THz on and compared the visible properties of cross-linked polystyrene, TPX, and Zeonor. All these polymers are transparent in the visible. TPX and Zeonor show the lowest terahertz absorption. Compared to TPX, Zeonor shows improved visible, water sensitivity, and thermoplastic characteristics. We

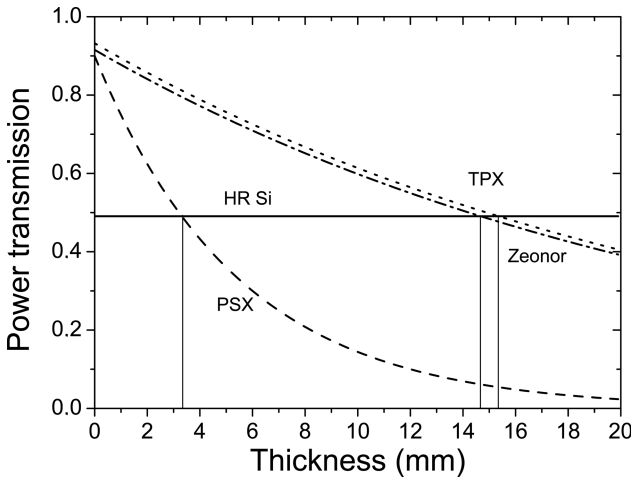


Fig. 4. Evolution of the transmission at 1 THz through a parallel plate versus thickness for HR silicon, PSX, TPX, and Zeonor. The crossing with the HR silicon curve corresponds to L_{ref}.

Table 1. Visible and Terahertz Optical Properties of PSX, TPX, Zeonor, and PDMS[a]

Material	n	ν_D	n_{THz}	L_{ref}(mm)
PSX	1.589(4)	30(1)	1.587(3)	3.3
TPX	1.462(4)	58(1)	1.456(1)	15.3
Zeonor	1.531(4)	48(1)	1.525(1)	14.8
PDMS	1.414(4)	57(2)	1.33(2)	0.3

[a] n_D is the visible refractive index at 588 nm. ν_D is the Abbe number, n_{THz} is the mean terahertz refractive index, and L_{ref} is the sample thickness matching the absorption of a HR silicon plate at 1 THz. The numbers in parentheses refer to the absolute precision of the last digit.

also showed that PDMS can easily be used as a microfluidic medium in both terahertz and visible experiments. This work also improved and clarified the measurements of terahertz absorption and refractive index for some polymers.

We thank Daniel R. Grischkowsky and R. Alan Cheville for the generous donation of terahertz antennas used for this work and Charles Baroud for providing PDMS samples.

References

1. D. Grischkowsky, S. R. Keiding, M. van Exter, and C. Fattinger, "Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors," J. Opt. Soc. Am. B **7**, 2006–2015 (1990).
2. Q. Chen, M. Tani, Z. Jiang, and X. C. Zhang, "Electro-optic transceiver for terahertz-wave applications," J. Opt. Soc. Am. B **18**, 823–831 (2001).
3. L. Duvillaret, F. Garet, and J.-L. Coutaz, "A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy," IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. **2**, 739–746 (1996).
4. G. Gallot, J. Zhang, R. W. McGowan, T.-I. Jeon, and D. Grischkowsky, "Measurements of the THz absorption and dispersion of ZnTe and their relevance to the electro-optic detection of THz radiation," Appl. Phys. Lett. **74**, 3450–3452 (1999).
5. J. Han, W. Zhang, W. Chen, L. Thamizhmani, A. K. Azad, and Z. Zhu, "Far-Infrared characteristics of ZnS nanoparticles measured by terahertz time-domain spectroscopy," J. Phys. Chem. B **110**, 1989–1993 (2006).
6. K. Wang and D. M. Mittleman, "Metal wires for terahertz wave guiding," Nature **432**, 376–379 (2004).
7. W. J. Padilla, A. J. Taylor, C. Highstrete, M. Lee, and R. D. Averitt, "Dynamical electric and magnetic metamaterial response at terahertz frequencies," Phys. Rev. Lett. **96**, 107401 (2006).
8. H. Cao, T. F. Heinz, and A. Nahata, "Electro-optic detection of femtosecond electromagnetic pulses by use of poled polymers," Opt. Lett. **27**, 775–777 (2002).
9. C. Baker, I. S. Gregory, W. R. Tribe, I. V. Bradley, M. J. Evans, M. Withers, P. F. Taday, V. P. Wallace, E. H. Linfield, A. G. Davies, and M. Missous, "Terahertz pulsed imaging with 1.06 mm laser excitation," Appl. Phys. Lett. **83**, 4113–4115 (2003).
10. N. C. J. van der Valk and P. C. M. Planken, "Electro-optic detection of subwavelength terahertz spot sizes in the near field of a metal tip," Appl. Phys. Lett. **81**, 1558–1560 (2002).
11. J. Kitagawa, T. Ohkubo, M. Onuma, and Y. Kadoya, "THz spectroscopic characterization of biomolecule/water systems by compact sensor chips," Appl. Phys. Lett. **89**, 041114 (2006).
12. A. J. Fitzgerald, E. Berry, N. N. Zinovev, G. C. Walker, M. A. Smith, and J. M. Chamberlain, "An introduction to medical imaging with coherent terahertz frequency radiation," Phys. Med. Biol. **47**, R67–R84 (2002).
13. R. Mendis, "Nature of subpicosecond terahertz pulse propagation in practical dielectric-filled parallel-plate waveguides," Opt. Lett. **31**, 2643–2645 (2006).
14. J. Dai, J. Zhang, W. Zhang, and D. Grischkowsky, "Terahertz time-domain spectroscopy characterization of the far-infrared absorption and index of refraction of high-resistivity, float-zone silicon," J. Opt. Soc. Am. B **21**, 1379–1386 (2004).
15. M. Naftalya and R. E. Miles, "Terahertz time-domain spectroscopy of silicate glasses and the relationship to material properties," J. Appl. Phys. **102**, 043517 (2007).
16. D. R. Smith and E. V. Loewenstein, "Optical constants of far infrared materials. 3: plastics," App. Opt. **14**, 1335–1341 (1975).
17. J. R. Birch, "The far-infrared optical constants of polypropylene, PTFE and polystyrene," Infrared Phys. **33**, 33–38 (1992).
18. G. W. Chantry, J. W. Fleming, and P. M. Smith, "Far-infrared and millimetre-wave absorption spectra of some low-loss polymers," Chem. Phys. Lett. **10**, 473–476 (1971).
19. S. C. Nemat-Nasser, A. V. Amirkhizi, W. J. Padilla, D. N. Basov, S. Nemat-Nasser, D. Bruzewicz, and G. Whitesides, "Terahertz plasmonic composites," Phys. Rev. E **75**, 036614 (2007).
20. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical Recipes in C* (Cambridge U. Press, 1992).
21. www.Goodfellow.com.
22. R. Piesiewicz, C. Jansen, S. Wietzke, D. Mittleman, M. Koch, and T. Krner, "Properties of building and plastic materials in the THz range," Int. J. Infrared Millim. Waves **28**, 363–371 (2007).
23. M. Naftaly and R. E. Miles, "Terahertz time-domain spectroscopy for material characterization," Proc. IEEE **95**, 1658–1665 (2007).
24. www.zeonchemicals.com.

Extended Fano model of Extraordinary Electromagnetic Transmission through subwavelength hole arrays in the terahertz domain

Jean-Baptiste Masson[1], **Alexander Podzorov, Guilhem Gallot**

Laboratoire d'Optique et Biosciences, École Polytechnique, CNRS, 91128 Palaiseau, France
INSERM U696, 91128 Palaiseau, France
Guilhem.Gallot@polytechnique.edu

Abstract: We developed an extended Fano model describing the Extraordinary Electromagnetic Transmission (EET) through arrays of subwavelength apertures, based on terahertz transmission measurements of arrays of various hole size and shapes. Considering a frequency-dependent coupling between resonant and non-resonant pathways, this model gives access to a simple analytical description of EET, provides good agreement with experimental data, and offers new parameters describing the influence of the hole size and shape on the transmitted signal.

© 2009 Optical Society of America

OCIS codes: (050.6624) Subwavelength structures; (050.1940) Diffraction and gratings : Diffraction; (260.3090) Infrared, far.

References and links

1. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, "Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays," Nature **391**, 667–668 (1998).
2. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, "Surface plasmon subwavelength optics," Nature **424**, 824–830 (2003).
3. E. Ozbay, "Plasmonic: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions," Science **311**, 189–193 (2006).
4. H. Liu and P. Lalanne, "Microscopic theory of the extraordinary optical transmission," Nature **452**, 728–731 (2008).
5. J. B. Pendry, L. Martin-Moreno, and F. J. Garcia-Vidal, "Mimicking Surface Plasmons with Structured Surfaces," Science **305**, 847–848 (2004).
6. C. Genet and T. W. Ebbesen, "Light in tiny holes," Nature **445**, 39–46 (2007).
7. L. Martin-Moreno, F. J. Garcia-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry, and T. W. Ebbesen, "Theory of Extraordinary Optical Transmission through Subwavelength Hole Arrays," Phys. Rev. Lett. **86**(6), 1114–1117 (2001).
8. P. Lalanne, J. P. Hugonin, and J. C. Rodier, "Theory of Surface Plasmon Generation at Nanoslit Apertures," Phys. Rev. Lett. **95**, 263,902 (2005).
9. J. Bravo-Abad, A. I. Fernandez-Dominguez, F. J. Garcia-Vidal, and L. Martin-Moreno, "Theory of Extraordinary Transmission of Light through Quasiperiodic Arrays of Subwavelength Holes," Phys. Rev. Lett. **99**, 203,905 (2007).
10. G. Gay, O. Alloschery, B. V. de Lesegno, C. O'Dwyer, J. Weiner, and H. J. Lezec, "The optical response of nanostructured surfaces and the composite diffracted evanescent wave model," Nature Physics **2**, 262–267 (2006).
11. K. G. Lee and Q. H. Park, "Coupling of Surface Plasmon Polaritons and Light in Metallic Nanoslits," Phys. Rev. Lett. **95**, 103,902 (2005).

[1]Now with Institut Pasteur, CNRS URA 2171, Unit In Silico Genetics, 75724 Paris Cedex 15, France

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

12. D. Qu and D. Grischkowsky, "Observation of a New Type of THz Resonance of Surface Plasmons Propagating on Metal-Film Hole Arrays," Phys. Rev. Lett. **93**(19), 196,804 (2004).
13. J. M. Brok and H. P. Urbach, "Extraordinary transmission through 1, 2 and 3 holes in a perfect conductor, modelled by a mode expansion technique," Opt. Exp. **14**(7), 2552–2572 (2006).
14. A. Agrawal, Z. V. Vardeny, and A. Nahata, "Engineering the dielectric function of plasmonic lattices," Opt. Exp. **16**(13), 9601–9613 (2008).
15. A. P. Hibbins, J. R. Sambles, C. R. Lawrence, and J. R. Brown, "Squeezing MillimeterWaves into Microns," Phys. Rev. Lett. **92**(14), 143,904 (2004).
16. C. Genet, M. P. van Exter, and J. P. Woerdman, "Fano-type interpretation of red shifts and red tails in hole array transmission spectra," Opt. Comm. **225**(4-6), 331–336 (2003).
17. M. Sarrazin, J.-P. Vigneron, and J.-M. Vigoureux, "Role of Wood anomalies in optical properties of thin metallic films with a bidimensional array of subwavelength holes," Phys. Rev. B **67**, 085,415 (2003).
18. S.-H. Chang, S. K. Gray, and G. C. Schatz, "Surface plasmon generation and light transmission by isolated nanoholes and arrays of nanoholes in thin metal films," Opt. Exp. **13**(8), 3150–3165 (2005).
19. W. Zhang, A. K. Azad, J. Han, J. Xu, J. Chen, and X.-C. Zhang, "Direct Observation of a Transition of a Surface Plasmon Resonance from a Photonic Crystal Effect," Phys. Rev. Lett. **98**, 183,901 (2007).
20. J.-B. Masson and G. Gallot, "Coupling between surface plasmons in subwavelength hole arrays," Phys. Rev. B **73**, 121,401(R) (2006).
21. U. Fano, "Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts," Phys. Rev. **124**(6), 1866–1875 (1961).
22. J. Han, A. K. Azad, M. Gong, X. Lu, and W. Zhang, "Coupling between surface plasmons and nonresonant transmission in subwavelength holes at terahertz frequencies," Appl. Phys. Lett. **91**, 071,122 (2007).
23. S. Bandopadhyay, B. Dutta-Roy, and H.S.Mani, "Understanding the Fano Resonance : through Toy Models," Am. J. Phys. **72**, 1501 (2004).
24. C.-M. Ryu and S. Y. Cho, "Phase evolution of the transmission coefficient in an Aharonov-Bohm ring with Fano resonance," Phys. Rev. B **58**(7), 3572 (1998).
25. H. A. Bethe, "Theory of diffraction by small holes," Phys. Rev. **66**(7-8), 163–182 (1944).
26. C. J. Bouwkamp, "Diffraction theory," Rep. Prog. Phys. **17**, 35–100 (1954).
27. D. Grischkowsky, S. R. Keiding, M. van Exter, and C. Fattinger, "Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors," J. Opt. Soc. Am. B **7**(10), 2006–2015 (1990).
28. C.-C. Chen, "Transmission of microwave through perforated flat plates of finite thickness," IEEE Trans. Microwave Theo. Tech. **21**(1), 1–6 (1973).
29. J.-B. Masson, A. Podzorov, and G. Gallot, "Anomalies in the disappearance of the extraordinary electromagnetic transmission in subwavelength hole arrays," Opt. Exp. **16**(7), 4719–4730 (2008).
30. B. D. Fried and S. D. Conte, *The plasma dispersion function. The Hilbert transform of the Gaussian* (Academic Press, New York, 1961).
31. C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe, *Quantum Mechanics* (Wiley and Hermann, Paris, 1977).
32. D. G. Duffy, "On the numerical inversion of Laplace transforms: comparison of three new methods on characteristic problems from applications," ACM Trans. Math Soft. **19**(3), 333–359 (1993).
33. K. F. Riley, M. P. Hobson, and S. J. Bence, *Mathematical methods for physics and engineering* (Cambridge University Press, 2006).
34. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in C* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).

1. introduction

Interaction between metal surface waves and periodic geometry of subwavelength structures is at the core of the recent but crucial renewal of interest in plasmonics [1, 2, 3, 4] from which major promising applications in optics and electronics are arising, based in particular on the Extraordinary Electromagnetic Transmission (EET) through periodic subwavelength structures. This renewal has raised considerable interest and subsequent theoretical discussions as to describe this abnormal transmission, leading to numerous concurrent theories.

EET is characterized by abnormally high asymmetrical resonances of light transmission through arrays of subwavelength apertures for wavelengths close to the period of the arrays. EET has been observed over the full electromagnetic range, from visible to terahertz and microwave, therefore even for almost perfectly conductive metals [3, 5]. The microscopic nature of EET is still debated but Surface Plasmon Polaritons (SPP) seem to play a major role in the visible and near infrared range. When dealing with highly conductive metals such as in the far

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

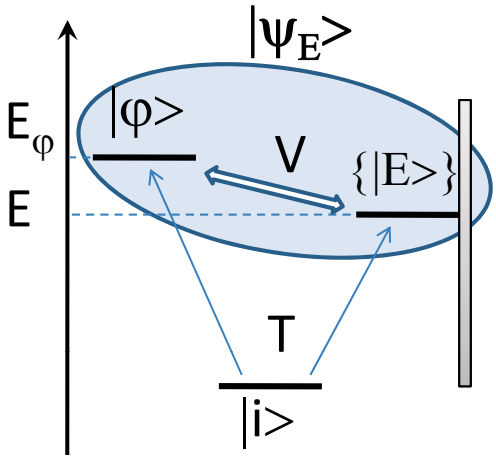


Fig. 1. Fano model of a subwavelength hole array and the coupling V between a continuum of states $\{|E\rangle\}$ and a resonant level E_φ. $|i\rangle$ and $|\psi_E\rangle$ are the initial and final states, respectively.

infrared, importance of SPP is suspected to disappear, and may be replaced by surface waves such as quasi-cylindrical waves [4]. Basic macroscopic description relying on Bloch mode excitation near the metal surface provides an approximation of the resonance frequencies [6], but fails to explain the influence of the hole size and shape, or of the plate thickness. Many models describing EET are based on mode-expansion approach [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14] or on the full resolution of Maxwell's equations [4, 15].

A Fano-like model has been adapted to EET [16, 17, 18, 19, 20], based on the similarity between EET experimental results and calculations performed by Fano on auto-ionization processes [21]. This model considers the interference between two contributions: a continuum of non-resonant states and a resonant state related to the periodic structure, both contributions being coupled together. Assuming a constant coupling as in auto-ionization, the Fano model has been successfully integrated to the EET framework, and describes the asymmetrical profiles as well as the interaction between surface waves [22, 20] but it fails to describe in details the influence of the geometry and the origin of the coupling.

In this paper, based on experimental measurements in the terahertz domain on arrays of subwavelength holes, we found that the coupling between resonant and non-resonant states is Gaussian, and therefore showed that the hypothesis of constant coupling is not valid for EET. We present an analytical extension of the Fano model of EET incorporating for the first time geometrical considerations such as the size and shape of the subwavelength apertures.

2. Extended Fano model

Fano introduced in 1961 a model describing auto-ionization processes of helium [21]. It has now been extended to many other fields such as quantum wires, mesoscopic transport phenomena, polariton in inhomogeneous absorptive dielectric, or transmission coefficient in an Aharonov-Bohm ring [23, 24]. Fano described the scattering process of an electron through both a continuum of states and an isolated state, coupled together. The model relies on basic quantum physics, and describes the two paths that the electron can choose: the non resonant

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

one through the continuum, and the resonant one via the isolated level. The calculus leads to a transmission related parameter equal to the ratio of probability of taking the first over the second path.

A parallel can be drawn between the Fano model and EET. Two choices are available for light impinging the array of subwavelength holes. First, light can go through by being diffracted by the aperture, as was first described by Bethe [25, 26]. Considering an impinging wave, diffraction by the subwavelength aperture generates a continuum of high spatial frequency wave vectors. Second, light can couple to the surface and cross the screen via the surface waves, interacting with the periodic structure as given by Bloch model. Therefore, the transmission process involves a non resonant continuum of scattered states (the incident wave diffracted by the apertures) and a resonant state (Bloch model). After propagation through the array, both components coherently interfere and it results in a new plane wave since apertures are subwavelength. Even though the high spatial frequency wave vectors vanish after full propagation through the array, their coupling with the periodic structure is responsible for the resonance of EET. Schematically (see figure 1), the system is described by an initial state $|i\rangle$ and excited state $|\psi_E\rangle$. The latter is the result of the coupling between a non resonant continuum $\{|E\rangle\}$ and a resonant state $|\varphi\rangle$. Without coupling between $\{|E\rangle\}$ and $|\varphi\rangle$, the matrix elements of the non perturbed Hamiltonian H_0 are

$$\langle\varphi|H_0|\varphi\rangle = E_\varphi \quad (1)$$

$$\langle E|H_0|E'\rangle = E\,\delta(E-E'), \quad (2)$$

where δ is the Dirac function. Considering a coupling between $\{|E\rangle\}$ and $|\varphi\rangle$, the total Hamiltonian becomes

$$H = H_0 + V, \quad (3)$$

where V is the coupling Hamiltonian. $|\psi_E\rangle$ are the eigenstates of H of eigenvalues E and the new matrix elements are

$$\langle E|V|\varphi\rangle = v(E) \quad (4)$$

$$\langle E|V|E'\rangle = \langle\varphi|V|\varphi\rangle = 0. \quad (5)$$

Now, we consider the coupling between an initial state $|i\rangle$ and either the discrete or continuum states. The transmission efficiency through the periodic arrays of subwavelength holes is then given by the probability of transition from $|i\rangle$ to the final state $|\psi_E\rangle$ with coupling, $|\langle\psi_E|T|i\rangle|^2$, normalized by the transition probability in absence of coupling, $|\langle E|T|i\rangle|^2$. According to Fano derivation [21], one obtains

$$T(E) = \frac{|\langle\psi_E|T|i\rangle|^2}{|\langle E|T|i\rangle|^2} = \frac{[q(E)+\varepsilon(E)]^2}{1+\varepsilon^2(E)}, \quad (6)$$

with

$$\varepsilon(E) = \frac{E-E_\varphi-\Gamma(E)}{\pi v^2(E)}, \quad (7)$$

and $q(E)$ the Breit-Wigner-Fano coupling coefficient defined as

$$q(E) = \frac{\langle\varphi|T|i\rangle}{\pi v^*(E)\langle\psi_E|T|i\rangle}. \quad (8)$$

The parameter Γ is related to the coupling Hamiltonian matrix element by a Hilbert transform as

$$\Gamma(E) = \pi\,\mathrm{Hilb}[|v(E)|^2] = \mathrm{PP}\int\frac{|v(E')|^2}{E-E'}\,dE', \quad (9)$$

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

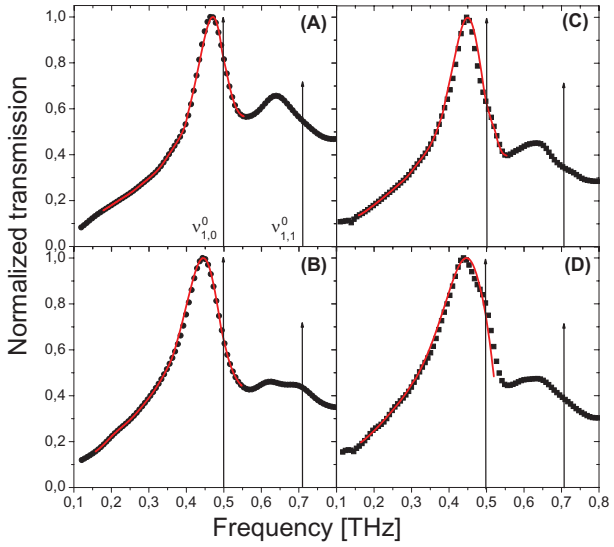


Fig. 2. Normalized transmission spectra of subwavelength hole arrays ($L = 600\,\mu$m), for round holes of diameter $270\,\mu$m (**A**) and $350\,\mu$m (**B**), and for square holes of effective hole diameter (see text for definition) of $233\,\mu$m (**C**) and $273\,\mu$m (**D**). The black dots are the experimental data and the red solid lines come from the extended Fano model using eq. 6 and 15, and the parameters A and Δ are found in figures 4 and 5. The arrows show Bloch model frequencies as $\nu^0_{i,j} = \frac{c}{L}\sqrt{i^2+j^2}$ where i and j are integers [1].

where PP stands for "principal part of".

The physical interpretation of these parameters is as follows: E_φ corresponds to the resonance energy from Bloch model as $E_\varphi = h\nu^0_{i,j}$ with $\nu^0_{i,j} = \frac{c}{L}\sqrt{i^2+j^2}$ where i and j are integers [1] ; $v^2(E)$ provides the resonance width, correlated by a Hilbert transform to the resonance shift $\Gamma(E)$. Finally, the dimensionless ratio $q(E)$ is a shape factor controlling the asymmetry of the resonance. In his original model, Fano made strong assumptions that were valid for autoionization, namely that q, v and Γ were supposed to be independent of E over the considered range. In the case of EET, these assumptions are not *a priori* justified and taking into account the possible dependence with respect to E could provide new parameters to describe EET more precisely.

3. Experimental results

The enhanced transmission through the subwavelength hole arrays was measured by Terahertz Time-Domain Spectroscopy (THz-TDS) from 0.1 to 2 THz [27]. Thanks to the very long wavelength of the radiation ($300\,\mu$m at 1 THz), the corresponding mechanical precision on the hole geometry allows a very accurate design and shape control of the apertures. Therefore, polyhedral geometries can be investigated: triangle, square, pentagon and round holes of various sizes. Broadband linearly polarized subpicosecond single cycle pulses of terahertz radiation are generated and coherently detected by illuminating photoconductive antennas with two synchronized femtosecond laser pulses. Numerical Fourier transform of the time-domain signals gives access to the transmission spectrum of the arrays. The samples are free-standing 10-μm-thick nickel arrays of subwavelength polyhedral holes, fabricated by electroforming. Influence

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

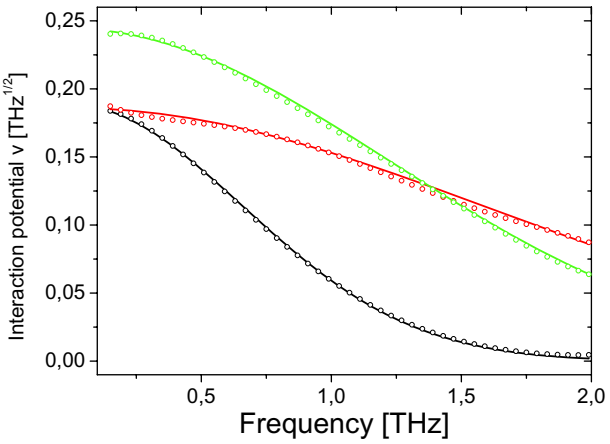


Fig. 3. Coupling Hamiltonian matrix element $v_E(E)$ calculated from experimental data (dots) and Gaussian fit (solid line), for round (hole diameter: 210 μm, black) and square (effective hole diameter 113 μm, green and 194 μm, red) apertures. The Laguerre decomposition used is truncated at fifth order ($k = 5$, $n = 10$, see Appendix A).

of substrate or plate thickness is then negligible, and the plates are still much thicker than skin depth in the terahertz range. All arrays have a $L = 600\,\mu$m period, and are positioned on a 10 mm circular aperture, in the linearly polarized, frequency independent 4.8 mm-waist (1/e in amplitude) Gaussian THz beam. The precision over the hole size and periodicity is 1 μm. The dynamics of the EET is then recorded during 250 ps, yielding to a 4 GHz frequency precision after numerical Fourier transform, with 10^4 signal to noise ratio in a 300 ms acquisition time. A reference scan is taken with empty aperture. The transmission of the array is then calculated by taking the amplitude ratio of the complex spectra of the metal plate and reference scans.

Typical spectra can be found in Figure 2, for round and square apertures. Each spectrum exhibits typical EET features, with non-symmetrical resonance profiles [19]. In first approximation, the resonances can be found at frequencies given by Bloch theory as $\nu^0_{i,j}$. The observed resonance frequencies $\nu_{i,j}$ are shifted from $\nu^0_{i,j}$ as usually found [20, 28, 29]. In order to compare holes of various shapes, we introduced an effective hole diameter D for which $S = \pi D^2/4$ equals the real surface of an individual hole. Contrary to some previous papers, we do not observe anti-resonance at Bloch frequencies, probably due to the ultra thin metal plates used in the experiments.

The key point is the fitting procedure of Eq. 6 applied to the terahertz spectra, for various hole sizes and for round, square, triangle and pentagon apertures. Details may be found in the appendix A. Parameters q and v are left free to evolve with respect to E. The first important result is that parameter q remains constant for all shapes and sizes, within experimental uncertainty ($q = -6 \pm 0.5$). On the contrary, v is not constant, and exhibits a strong dependence with E. It then appears that q is no more an important parameter of our model. The peak asymmetry will be much more sensitive now to the simultaneous evolution of $v(E)$ and $\Gamma(E)$ rather than q. The coupling Hamiltonian is clearly of Gaussian shape, whose height and width depend on the shape and size of the apertures, as shown in figure 3. $v(E)$ can then be written in terms of Gaussian parameters, as

$$v(E) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{A}{\Delta} e^{-E^2/\Delta^2}. \tag{10}$$

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

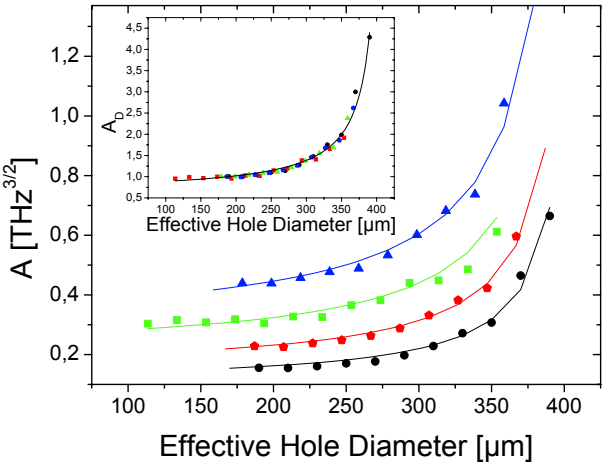


Fig. 4. Evolution of the amplitude A of the Gaussian coupling (see Eq. 10) versus effective hole diameter for round (black), pentagon (red), square (green) and triangle (blue) apertures. The inset shows the evolution of the normalized parameter A_D for all aperture shapes. Solid lines are fits from equation 12.

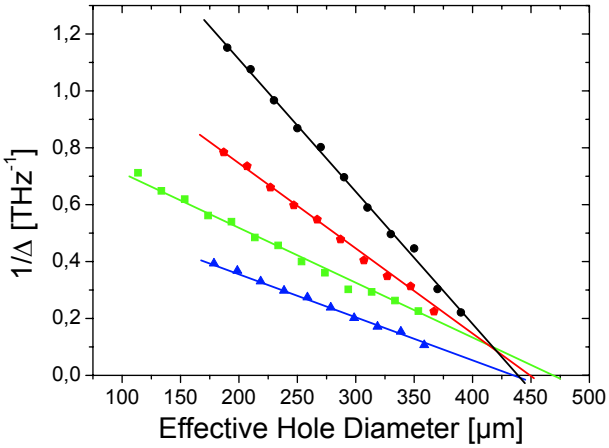


Fig. 5. Evolution of the inverse of width of the Gaussian coupling $1/\Delta$ (see Eq. 10) versus effective hole diameter for round (black), pentagon (red), square (green) and triangle (blue) apertures. Solid lines are linear fits.

Parameter A represents the integral of the Gaussian, as $A = \int_0^\infty v(E)dE$, and Δ is the width of the Gaussian. Since $v^2(E)$ has the dimension of an energy (taken in THz for purpose of simplicity here), dimensions of A and Δ are then in $\mathrm{THz}^{3/2}$ and THz, respectively. Evolution of Gaussian parameters A and Δ can be found in figures 4 and 5.

Parameter A evolves monotonously with respect to D (see figure 4). Moreover, its profile is the same for all the hole shapes. Every curves can be superimposed within uncertainty range if normalized. This parameter can then be decomposed into shape-dependent and size-dependent

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

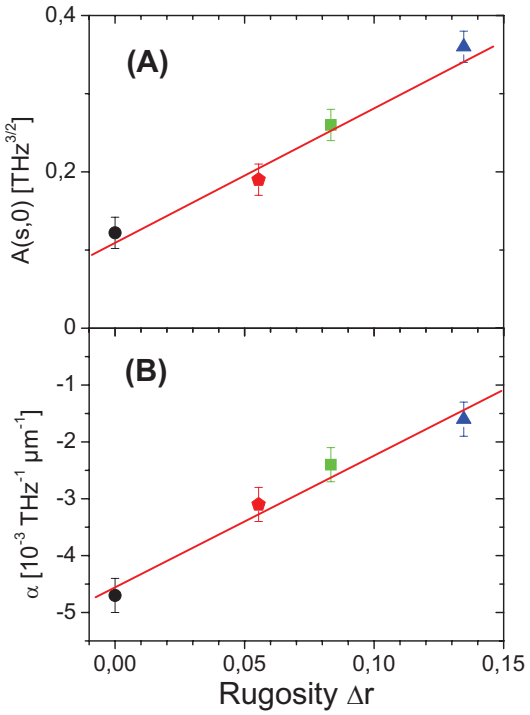


Fig. 6. Evolution of the amplitude of the coupling $A(s,0)$ and slope $\alpha(s)$ of the inverse of width of the coupling $1/\Delta$ versus aperture rugosity Δr. Solid lines are linear fits. The 4 markers correspond to the 4 different hole shapes.

functions as

$$A(s,D) = A(s,0) \times A_D(D), \tag{11}$$

where s refers to round, square, triangle or pentagon shapes. We found that all the curves are homothetic to a unique hyperbolic function. The inset of figure 4 shows $A_D(D)$ and the solid curve is a fit with the following hyperbolic function

$$A_D(D) = 0.75 - 105/(D-413), \tag{12}$$

with D in μm. Evolution of the shape-dependent parameter $A(s,0)$ is also given by figure 6A. To compare the different hole shapes, a rugosity parameter Δr has been introduced as the mean deviation of the hole profiles compared to the mean radius $\bar{r}$,

$$\Delta r^2 = \frac{n}{2\pi}\int_0^{2\pi/n} [r(\theta)-\bar{r}]^2\, d\theta \quad \text{with} \quad \bar{r} = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} r(\theta)\, d\theta, \tag{13}$$

where $n = 3,\ 4,\ 5$ or ∞ for triangle, square, pentagon and round shapes, respectively, and $r(\theta)$ is the polar coordinate of the hole with respect to its center. $A(s,0)$ is an increasing function of rugosity.

As for parameter Δ (see figure 5), its inverse is found to be a linear function of D. Therefore, the slope only depends on the hole shape, and one can write

$$\frac{1}{\Delta(s,D)} = -\alpha(s)[D - D(s)]. \tag{14}$$

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

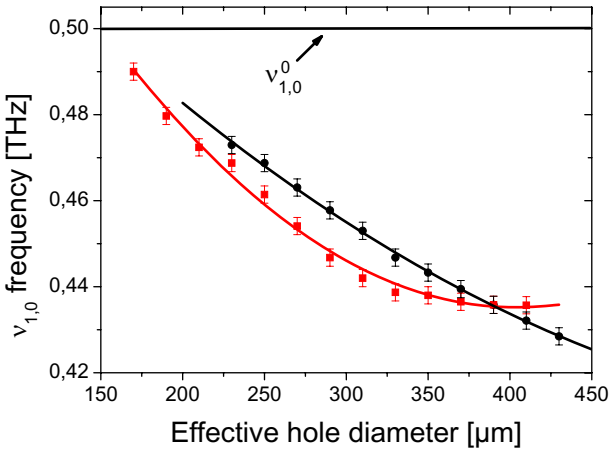


Fig. 7. Evolution of the frequency $\nu_{1,0}$ of the first resonance versus effective hole diameter for round holes (black round dots) and square holes (red square dots). Black and red solid lines are the maximum resonance from the extended Fano model for round and square holes, respectively.

Furthermore, the slope $\alpha(s)$ is an increasing linear function of the rugosity (see figure 6B). Each linear $1/\Delta$ curves crosses the X axis at a point $D(s)$ comprised between 420 and 470 μm, corresponding to a state of infinitely broad coupling Hamiltonian.

Using these parameters, expression of EET within extended Fano model can be expressed with analytical functions. The frequency shift Γ is given by the Hilbert transform of a Gaussian, as $\mathrm{Hilb}(e^{-x^2}) = -e^{-x^2}\,\mathrm{erfi}(x)$ where erfi is the imaginary error function defined as $\mathrm{erfi}(x) = -i\,\mathrm{erf}(ix)$ [30]. Then

$$\Gamma = -\frac{4A^2}{\Delta^2}\exp\left[-2\left(\frac{E}{\Delta}\right)^2\right]\mathrm{erfi}\left(\sqrt{2}\frac{E}{\Delta}\right), \tag{15}$$

which complete the analytical expression of EET using equations 6, 7, 10, 11, 12 and 14.

The use of this set of equations may be found in figures 2 and 7. The last one presents the evolution of the experimental frequency $\nu_{1,0}$ of the first resonance, compared to the one of the extended Fano model. Both show that $\nu_{1,0}$ is larger for big apertures, and converges toward $\nu^0_{1,0}$ for tiny apertures. Evolutions of $\nu_{1,0}$ for round and square hole lattice are very different, highlighting the complex relationship between EET and the geometry of the screen [29].

4. Discussion

We can infer from the Gaussian characteristic of the coupling $v(E)$ that the Hamiltonian related to the discrete state is parabolic, and that the discrete state can be simply described as an harmonic oscillator [31] (see Appendix B). As a consequence, the ground state of the discrete state can also be considered as Gaussian.

The Gaussian parameters A and Δ of the coupling Hamiltonian exhibit very interesting behavior for large hole size. Both parameters diverge for large apertures, at approximately the same effective hole diameter, even though Δ seem to diverge at diameters slightly different for each shape within experimental uncertainty. When the hole size increases, the amplitude of the coupling Hamiltonian increases, correlated with a broadening of the coupling Hamiltonian, up to a point where the validity of the model vanishes. This is in good agreement with the recent

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

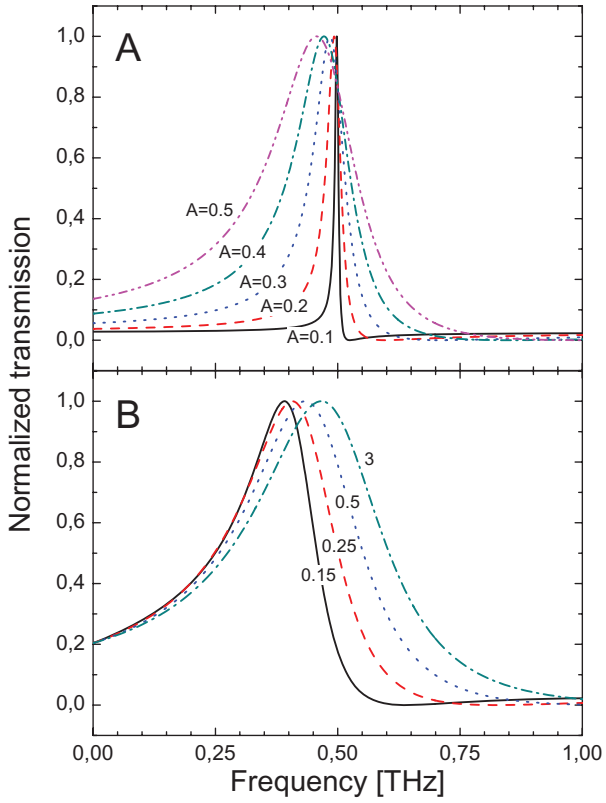


Fig. 8. Fano profiles obtained from the extended Fano model (Eq. 6). **(A)** $\Delta = 3$ and A varies from 0.1 to 0.5. **(B)** the ratio Δ/A remains constant and equal to 5, while A varies from 0.15 to 3.

observation of the disappearance of EET in subwavelength hole arrays at large hole size in round and square apertures in the terahertz regime [29]. For large holes, EET was found to be replaced by symmetric resonances scaling as integers. The transition between the two transmission modes was described as a first order phase transition at effective hole sizes of 440 and 475 μm, respectively for round and square apertures, in good correspondence with the results of figure 5 (438 and 466 μm, respectively).

This model also precisely describes the influence of the rugosity of the apertures, from sharp (triangle) to smooth (round) contours. The origin of sensitivity of the resonance to rugosity may be due to a modification of the local field distribution inside the holes, as well as a modification of the coupling between adjacent holes.

The influence of the two parameters A and Δ on the shape of the resonance is not as straightforward as in the original Fano model, since the coupling now depends on the frequency. However it is possible to obtain a general behavior of A and Δ. Figure 8 shows several calculated Fano profiles, for various values of A and Δ. It results in first order that A mainly affects the width of the resonance, with Δ constant (Figure 8A), whereas the ratio A/Δ controls the asymmetry and shift (Figure 8B).

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

5. Conclusion

Based on time-domain terahertz spectroscopy, we developed an extended analytic Fano model describing the extraordinary electromagnetic transmission through arrays of subwavelength apertures, including an energy dependent coupling Hamiltonian. The coupling is found to be Gaussian, and can be easily described as a function of the size and shape of the apertures. This model precisely predicts the influence of the hole geometry on the transmission resonance and shows the disappearing of EET characteristics for large apertures.

A. Numerical calculation of the extended Fano model parameters

The numerical parameters $v(E)$ and $q(E)$ are derived from the inversion calculation of Laplace transform [32]. The procedure is based on the decomposition of $v(E)$ over orthonormal Laguerre functions $\phi_k(E)$ defined from Laguerre polynomials $L_k(E)$ by [33]

$$\phi_k(E) = e^{-E/2} L_k(E) = e^{-E/2} \sum_{l=0}^{k} b_l E^l, \tag{16}$$

where b_l are the Laguerre polynomial coefficients. The coupling $v(E)$ is decomposed over these orthonormal functions as

$$v(E) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \phi_k(E). \tag{17}$$

Therefore, the Hilbert transform is given by

$$\Gamma(E) = \mathrm{PP} \int_0^\infty \frac{|v(u)|^2}{E-u}\, du = \mathrm{PP} \int_0^\infty \frac{|\sum_{k=0}^{\infty} a_k \phi_k(u)|^2}{E-u}\, du \tag{18}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} c_n \int_0^\infty \frac{e^{-E} u^n}{E-u}\, du, \tag{19}$$

where c_n are coefficients straightforwardly obtained from the a_k and b_l coefficients. At last, the latter integral is calculated using the saddle point method [33] for any value of n. The summation is truncated at a given value of k. We carefully checked that the values of Γ rapidly converge for increasing values of k, and we assumed here that $k = 5$ (*i.e.* $n = 10$). Higher order Laguerre polynomial decomposition was checked to have negligible effect on the fitting precision, but it increases the calculation time. As a result, one obtains an expression of the transmission T using eq. 6. Transmission is then a function of q and Laguerre coefficients a_k. These parameters are calculated using the nonlinear least-square method [34] on the difference between the measured transmission and theoretical expressions (eq.6 and following), depending on parameters a_k, q and E.

The fundamental advantage of this method is that it returns an implicit form of the Hilbert transform of $v(E)$. Consequently, the value $\Gamma(E)$ is known for any desired value of E with little additional cost since most computational cost is spent in calculating the coefficients of the Laguerre expansion.

B. Harmonic oscillator model

Let H be the total Hamiltonian

$$H = H_E + H_\varphi + V, \tag{20}$$

where H_E refers to the continuum $\{|E\rangle\}$, H_φ to the resonant state $|\varphi\rangle$ and V is the coupling Hamiltonian between resonant and non-resonant states whose matrix elements are

$$v(E) = \langle E|V|\varphi\rangle. \tag{21}$$

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

Let $|\varphi\rangle$ be the resonant ground state depending on the state coordinate ρ. Since V does not depend on ρ,

$$v(E) = \langle E|V|\varphi\rangle = V_0\langle E|\varphi\rangle, \tag{22}$$

and then representing the continuum as plane waves $|E\rangle \propto e^{ik\rho}$, one obtains

$$v(E) \propto V_0 \int \varphi(\rho) e^{ik\rho}\, d\rho. \tag{23}$$

Then v and φ are related by Fourier transform. Since $v(E)$ is Gaussian, one obtains

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\rho^2/\Delta\rho^2}. \tag{24}$$

The resonant ground state is found to be Gaussian, which is characteristic of a parabolic resonant Hamiltonian $H_\varphi = a\rho^2$.

#111238 - $15.00 USD Received 11 May 2009; revised 30 Jun 2009; accepted 30 Jun 2009; published 14 Aug 2009
(C) 2009 OSA

Bibliographie

1. E. Abbe, *Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der Mikroskopischen Wahrnehmung*, *Archiv für Mikroskopische Anatomie* **9**, 413–418 (1873).
2. N. Agmon, *The Grotthuss mechanism*, *Chemical Physics Letters* **244**, 456–462 (1995).
3. A. Agrawal, T. Matsui, Z. V. Vardeny, and A. Nahata, *Terahertz transmission properties of quasiperiodic and aperiodic aperture arrays*, *Journal of the Optical Society of America B* **24**, 2545–2555 (2007).
4. B. Alberts, D. Bray, K. Hopkin, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, and P. Walter, *Essential cell biology* (New York – Abingdon, *Garland Science*, 2004).
5. M. P. Allen, and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Oxford, *Clarendon Press*, 1987).
6. E. A. Ash, and G. Nicholls, *Super-resolution aperture scanning microscope*, *Nature* **237**, 510–512 (1972).
7. D. H. Auston, *Picosecond optoelectronic switching and gating in silicon*, *Applied Physics Letters* **26**, 101–103 (1975).
8. D. H. Auston, A. M. Johnson, P. R. Smith, and J. C. Bean, *Picosecond optoelectronic detection, sampling, and correlation-measurements in amorphous semiconductors*, *Applied Physics Letters* **37**, 371–373 (1980).
9. A. K. Azad, and W. L. Zhang, *Resonant terahertz transmission in subwavelength metallic hole arrays of sub-skin-depth thickness*, *Optics Letters* **30**, 2945–2947 (2005).
10. P. Ball, *Water as an active constituent in cell biology*, *Chemical Reviews* **108**, 74–108 (2008).
11. S. Bandopadhyay, B. Dutta-Roy, and H. S. Mani, *Understanding the Fano resonance through toy models*, *American Journal of Physics* **72**, 1501–1507 (2004).
12. B. Banik, J. Vukusic, H. Hjelmgren, and J. Stake, *Optimization of the UTC-PD epitaxy for photomixing at 340 GHz*, *International Journal of Infrared and Millimeter Waves* **29**, 914–923 (2008).
13. W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Surface plasmon subwavelength optics*, *Nature* **424**, 824–830 (2003).
14. M. A. Belkin, J. A. Fan, S. Hormoz, F. Capasso, S. P. Khanna, M. Lachab, A. G. Davies, and E. H. Linfield, *Terahertz quantum cascade lasers with copper metal-metal waveguides operating up to 178 K*, *Optics Express* **16**, 3242–3248 (2008).

15. M. A. Belkin, Q. J. Wang, C. Pflugl, A. Belyanin, S. P. Khanna, A. G. Davies, E. H. Linfield, and F. Capasso, *High-temperature operation of terahertz quantum cascade laser sources*, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **15**, 952–967 (2009).
16. M. C. Bellissent-Funel, and J. Teixeira, *Dynamics of water studied by coherent and incoherent inelastic neutron-scattering*, *Journal of Molecular Structure* **250**, 213–230 (1991).
17. A. Beneduci, *Which is the effective time scale of the fast Debye relaxation process in water? Journal of Molecular Liquids* **138**, 55–60 (2008).
18. H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, *The missing term in effective pair potentials*, *Journal of Physical Chemistry* **91**, 6269–6271 (1987).
19. M. Beruete, M. Sorolla, I. Campillo, J. S. Dolado, L. Martin-Moreno, J. Bravo-Abad, and F. J. Garcia-Vidal, *Enhanced millimeter-wave transmission through subwavelength hole arrays*, *Optics Letters* **29**, 2500–2502 (2004).
20. H. A. Bethe, *Theory of diffraction by small holes*, *Physical Review* **66**, 163–182 (1944).
21. A. R. Bizzarri, and S. Cannistraro, *Molecular dynamics of water at the protein-solvent interface*, *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 6617–6633 (2002).
22. J. E. Bjarnason, T. L. J. Chan, A. W. M. Lee, M. A. Celis, and E. R. Brown, *Millimeter-wave, terahertz, and mid-infrared transmission through common clothing*, *Applied Physics Letters* **85**, 519–521 (2004).
23. M. Born, and E. Wolf, *Principles of optics* (Cambridge, *Cambridge University Press*, 1999).
24. C. J. Bouwkamp, *Diffraction theory*, *Reports on Progress in Physics* **17**, 35–100 (1954).
25. R. W. Boyd, *Nonlinear optics* (San Diego – London, *Academic Press*, 2003).
26. E. R. Brown, F. W. Smith, and K. A. McIntosh, *Coherent millimeter-wave generation by heterodyne conversion in low-temperature-grown gaas photoconductors*, *Journal of Applied Physics* **73**, 1480–1484 (1993).
27. E. R. Brown, D. C. Driscoll, and A. C. Gossard, *State-of-the-art in 1.55 μm ultrafast InGaAs photoconductors, and the use of signal-processing techniques to extract the photocarrier lifetime*, *Semiconductor Science and Technology* **20**, S199–S204 (2005).
28. R. Buchner, J. Barthel, and J. Stauber, *The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C*, *Chemical Physics Letters* **306**, 57–63 (1999).
29. J. M. Caillol, D. Levesque, and J. J. Weis, *Theoretical calculation of ionic solution properties*, *Journal of Chemical Physics* **85**, 6645–6657 (1986).

30. Q. Cao, and P. Lalanne, *Negative role of surface plasmons in the transmission of metallic gratings with very narrow slits*, *Physical Review Letters* **88**, 057403 (2002).
31. E. W. Castner, Y. J. Chang, Y. C. Chu, and G. E. Walrafen, *The intermolecular dynamics of liquid water*, *Journal of Chemical Physics* **102**, 653–659 (1995).
32. M. Chaplin, *Opinion: Do we underestimate the importance of water in cell biology? Nature Reviews : Molecular Cell Biology* **7**, 861–866 (2006).
33. A. I. Chumakov, I. Sergueev, U. van Burck, W. Schirmacher, T. Asthalter, R. Ruffer, O. Leupold, and W. Petry, *Collective nature of the boson peak and universal transboson dynamics of glasses*, *Physical Review Letters* **92**, 245508 (2004).
34. C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Processus d'interaction entre photons et atomes* (Les Ulis – Paris, *EDP Sciences – CNRS Editions*, 2001).
35. K. S. Cole, and R. H. Cole, *Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics*, *Journal of Chemical Physics* **9**, 341–351 (1941).
36. O. Conde, and J. Teixeira, *Hydrogen-bond dynamics in water studied by depolarized Rayleigh scattering*, *Journal De Physique* **44**, 525–529 (1983).
37. C. A. Coulson, and D. Eisenberg, *Interactions of H_2O olecules in ice. I. Dipole moment of an H_2O molecule in ice*, *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical and Physical Sciences* **291**, 445-453 (1966).
38. J.-L. Coutaz, ed. *Optoélectronique térahertz* (Les Ulis, *EDP Sciences*, 2008).
39. P. F. Curley, and A. I. Ferguson, *Actively mode-locked Ti-sapphire laser producing transform-limited pulses of 150-fs duration*, *Optics Letters* **16**, 1016–1018 (1991).
40. C. D'Amico, A. Houard, M. Franco, B. Prade, and A. Mysyrowicz, *Coherent and incoherent radial THz radiation emission from femtosecond filaments in air*, *Optics Express* **15**, 15274–15279 (2007).
41. P. D'Angelo, M. Barra, M. Nicodemi, and A. Cassinese, *Phase transitions and aging phenomena in dielectric-like polymeric materials investigated by AC measurements*, *Journal of Applied Physics* **101**, 044910 (2007).
42. I. Davis, *Visualizing fluorescence in drosophila: Optical detection in thick specimen*, in *Protein localization by fluorescence microscopy: A practical approach*, V. J. Allan, ed. (Oxford, *Oxford University Press*, 2000), pp. 133–162.
43. F. de Abajo, *Light transmission through a single cylindrical hole in a metallic film*, *Optics Express* **10**, 1475–1484 (2002).
44. D. Débarre, *Microscopie par génération de troisième harmonique appliquée à la biologie* (thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2006).

45. P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger, *Supercooled liquids and the glass transition*, *Nature* **410**, 259–267 (2001).
46. P. Debye, *Zur Theorie der spezifischen Wärme*, *Annalen der Physik* **39**, 789–839 (1912).
47. P. Debye, *Polar molecules* (New York, *Dover*, 1929).
48. A. Degiron, H. J. Lezec, W. L. Barnes, and T. W. Ebbesen, *Effects of hole depth on enhanced light transmission through subwavelength hole arrays*, *Applied Physics Letters* **81**, 4327–4329 (2002).
49. A. Degiron, H. J. Lezec, N. Yamamoto, and T. W. Ebbesen, *Optical transmission properties of a single subwavelength aperture in a real metal*, *Optics Communications* **239**, 61–66 (2004).
50. T. Dekorsy, H. Auer, C. Waschke, H. J. Bakker, H. G. Roskos, H. Kurz, V. Wagner, and P. Grosse, *Emission of submillimeter electromagnetic-waves by coherent phonons*, *Physical Review Letters* **74**, 738–741 (1995).
51. J.-C. Diels, and W. Rudolph, *Ultrashort laser pulse phenomena: Fundamentals, techniques and applications on a femtosecond time scale* (London, *Academic Press*, 1996).
52. A. Dienes, E. P. Ippen, and C. V. Shank, *Mode-locked CW dye laser*, *Applied Physics Letters* **19**, 258–260 (1971).
53. T. Dollase, H. W. Spiess, M. Gottlieb, and R. Yerushalmi-Rozen, *Crystallization of PDMS : the effect of physical and chemical crosslinks*, *Europhysics Letters* **60**, 390–396 (2002).
54. P. Drude, *Zwei Methoden zur Messung der Dielektrizitätskonstante und der elektrischen Absorption bei schnellen Schwingungen*, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **23**, 267–325 (1897).
55. P. Drude, *Zur Elektronentheorie der Metalle*, *Annalen der Physik* **306**, 566–613 (1900).
56. A. Ducasse, C. Rullière, and B. Couillaud, *Methods for the generation of ultrashort laser pulses: Mode-locking*, in *Femtosecond laser pulses: Principles and applications*, C. Rullière, ed. (New York, *Springer Science+Business Media*, 2005), pp. 57–87.
57. S. M. Duffy, S. Verghese, and K. A. McIntosh, *Photomixers for continuous-wave terahertz radiation*, in *Sensing with terahertz radiation*, D. Mittleman, ed. (Berlin – Heidelberg, *Springer-Verlag*, 2003), pp. 193–236.
58. L. Duvillaret, F. Garet, and J. L. Coutaz, *A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy*, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2**, 739–746 (1996).

59. L. Duvillaret, F. Garet, J. F. Roux, and J. L. Coutaz, *Analytical modeling and optimization of terahertz time-domain spectroscopy experiments using photoswitches as antennas*, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **7**, 615–623 (2001).
60. T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, *Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays*, *Nature* **391**, 667–669 (1998).
61. H. Eisele, *Third-harmonic power extraction from InP Gunn devices up to 455 GHz*, *IEEE Microwave and Wireless Components Letters* **19**, 416–418 (2009).
62. Y. Ekinci, H. H. Solak, and C. David, *Extraordinary optical transmission in the ultraviolet region through aluminum hole arrays*, *Optics Letters* **32**, 172–174 (2007).
63. U. Fano, *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*, *Physical Review* **124**, 1866–1878 (1961).
64. C. Fattinger, and D. Grischkowsky, *Terahertz beams*, *Applied Physics Letters* **54**, 490–492 (1989).
65. J. F. Federici, B. Schulkin, F. Huang, D. Gary, R. Barat, F. Oliveira, and D. Zimdars, *THz imaging and sensing for security applications : explosives, weapons and drugs*, *Semiconductor Science and Technology* **20**, S266–S280 (2005).
66. R. L. Fork, C. H. B. Cruz, P. C. Becker, and C. V. Shank, *Compression of optical pulses to 6 femtoseconds by using cubic phase compensation*, *Optics Letters* **12**, 483–485 (1987).
67. D. Frenkel, and B. Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* (San Diego – London, *Academic Press*, 2002).
68. H. Fröhlich, *Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric loss* (Oxford, *Clarendon Press*, 1958).
69. J. G. Fujimoto, A. M. Weiner, and E. P. Ippen, *Generation and measurement of optical pulses as short as 16 fs*, *Applied Physics Letters* **44**, 832–834 (1984).
70. V. I. Gaiduk, and D. S. F. Crothers, *Basic molecular mechanisms underlying complex permittivity of water and ice*, *Journal of Physical Chemistry A* **110**, 9361–9369 (2006).
71. G. M. Gale, G. Gallot, F. Hache, and R. Sander, *Generation of intense highly coherent femtosecond pulses in the mid infrared*, *Optics Letters* **22**, 1253–1255 (1997).
72. G. Gallot, and D. Grischkowsky, *Electrooptic detection of terahertz radiation*, *Journal of the Optical Society of America B* **16**, 1204–1212 (1999).
73. G. Gallot, J. Q. Zhang, R. W. McGowan, T. I. Jeon, and D. Grischkowsky, *Measurements of the THz absorption and dispersion of ZnTe and their relevance to the electrooptic detection of THz radiation*, *Applied Physics Letters* **74**, 3450–3452 (1999).

74. J. R. Gao, J. N. Hovenier, Z. Q. Yang, J. J. A. Baselmans, A. Baryshev, M. Hajenius, T. M. Klapwijk, A. J. L. Adam, T. O. Klaassen, B. S. Williams, S. Kumar, Q. Hu, and J. L. Reno, *Terahertz heterodyne receiver based on a quantum cascade laser and a superconducting bolometer*, *Applied Physics Letters* **86**, 244104 (2005).
75. F. J. Garcia-Vidal, E. Moreno, J. A. Porto, and L. Martin-Moreno, *Transmission of light through a single rectangular hole*, *Physical Review Letters* **95**, 103901 (2005).
76. F. J. Garcia-Vidal, S. G. Rodrigo, and L. Martin-Moreno, *Foundations of the composite diffracted evanescent wave model*, *Nature Physics* **2**, 790–790 (2006).
77. G. Gay, O. Alloschery, B. V. De Lesegno, C. O'Dwyer, J. Weiner, and H. J. Lezec, *The optical response of nanostructured surfaces and the composite diffracted evanescent wave model*, *Nature Physics* **2**, 262–267 (2006).
78. C. Genet, M. P. van Exter, and J. P. Woerdman, *Fano-type interpretation of red shifts and red tails in hole array transmission spectra*, *Optics Communications* **225**, 331–336 (2003).
79. P. A. George, W. Hui, F. Rana, B. G. Hawkins, A. E. Smith, and B. J. Kirby, *Microfluidic devices for terahertz spectroscopy of biomolecules*, *Optics Express* **16**, 1577–1582 (2008).
80. H. F. Ghaemi, T. Thio, D. E. Grupp, T. W. Ebbesen, and H. J. Lezec, *Surface plasmons enhance optical transmission through subwavelength holes*, *Physical Review B* **58**, 6779–6782 (1998).
81. A. Glagolewa-Arkadiewa, *Short electromagnetic waves of wavelength up to 82 microns*, *Nature* **113**, 640 (1924).
82. M. J. E. Golay, *A pneumatic infra-red detector*, *Review of Scientific Instruments* **18**, 357–362 (1947).
83. B. Gompf, M. Gerull, T. Muller, and M. Dressel, *THz-microspectroscopy with backward-wave oscillators*, *Infrared Physics and Technology* **49**, 128–132 (2005).
84. Goodfellow, www.goodfellow.com
85. P. R. Griffiths, and J. A. de Haseth, *Fourier-transform infrared spectroscopy* (New York, *John Wiley & Sons*, 1986).
86. I. M. Grigoriev, A. V. Domanskaya, A. V. Podzorov, and M. V. Tonkov, *Intra- and intermolecular components of the ν_2 forbidden band of CF_4 in pure gas and in He, Ar, Xe and N_2 mixtures*, *Molecular Physics* **102**, 1851–1857 (2004).

87. D. Grischkowsky, S. Keiding, M. Vanexter, and C. Fattinger, *Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors*, *Journal of the Optical Society of America B* **7**, 2006–2015 (1990).
88. D. E. Grupp, H. J. Lezec, T. W. Ebbesen, K. M. Pellerin, and T. Thio, *Crucial role of metal surface in enhanced transmission through subwavelength apertures*, *Applied Physics Letters* **77**, 1569–1571 (2000).
89. P. Gu, M. Tani, K. Sakai, and T. R. Yang, *Terahertz radiation from lo phonon-plasmon coupling modes in InSb film*, in *2000 25th International Conference on Infrared and Millimeter Waves : Conference digest*, S. Liu, and X. Shen, eds. (*IEEE Press*, 2000), pp. 67–68.
90. J. B. Gunn, *Microwave oscillations of current in III-V semiconductors*, *Solid State Communications* **1**, 88–91 (1963).
91. J. M. Halbout, and D. Grischkowsky, *12-fs ultrashort optical pulse-compression at a high repetition rate*, *Applied Physics Letters* **45**, 1281–1283 (1984).
92. B. Halle, *Protein hydration dynamics in solution: a critical survey*, *Philosophical transactions of the Royal Society of London B* **359**, 1207–1223 (2004).
93. C. Hammond, and D. Tritsch, *Neurobiologie cellulaire* (Paris, *Doin Editeurs*, 1990).
94. M. Hangyo, S. Tomozawa, Y. Murakami, M. Tonouchi, M. Tani, Z. Wang, K. Sakai, and S. Nakashima, *Terahertz radiation from superconducting* $YBa_2Cu_3O_7$-δ *thin films excited by femtosecond optical pulses*, *Applied Physics Letters* **69**, 2122–2124 (1996).
95. J. P. Hansen, and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids* (London, *Academic Press*, 1976).
96. S. Hargreaves, and R. A. Lewis, *Terahertz imaging: materials and methods*, *Journal of materials science : Materials in electronics* **18**, S299–S303 (2007).
97. N. Hasegawa, *A fundamental work on THz measurement techniques for application to steel manufacturing process* (Dissertation, J. W. von Goethe Universität, Frankfurt am Main, 2004).
98. *Hellma France*, http://www.hellma-france.fr
99. A. Hessel, and A. A. Oliner, *A new theory of Woods anomalies on optical gratings*, *Applied Optics* **4**, 1275–1297 (1965).
100. A. P. Hibbins, B. R. Evans, and J. R. Sambles, *Experimental verification of designer surface plasmons*, *Science* **308**, 670–672 (2005).

101. F. Hindle, A. Cuisset, R. Bocquet, and G. Mouret, *Continuous-wave terahertz by photomixing: applications to gas phase pollutant detection and quantification*, *Comptes Rendus Physique* **9** 262–275 (2008).
102. A. Hirata, T. Kosugi, H. Takahashi, R. Yamaguchi, F. Nakajima, T. Furuta, H. Ito, H. Sugahara, Y. Sato, and T. Nagatsuma, *120-GHz-band millimeter-wave photonic wireless link for 10-Gb/s data transmission*, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **54**, 1937–1944 (2006).
103. C. Hirlimann, *Further methods for the generation of ultrashort optical pulses*, in *Femtosecond laser pulses: Principles and experiments*, C. Rullière, ed. (New York, *Springer Science+Business Media*, 2005), pp. 89–123.
104. A. L. Hodgkin, and A. F. Huxley, *A quantitative description of membrane current and its application to conduction and excitation in nerve*, *Journal of Physiology* **117**, 500–544 (1952).
105. J. Horvat, and R. A. Lewis, *Peeling adhesive tape emits electromagnetic radiation at terahertz frequencies*, *Optics Letters* **34**, 2195–2197 (2009).
106. I. Hosako, N. Hiromoto, Y. Doi, M. Patrashin, and P. Merken, *Recent developments of quantum detectors in the terahertz range*, *Proceedings of the SPIE* **6038**, 82–85 (2006).
107. B. B. Hu, X. C. Zhang, D. H. Auston, and P. R. Smith, *Free-space radiation from electrooptic crystals*, *Applied Physics Letters* **56**, 506–508 (1990).
108. F. M. Huang, T. S. Kao, V. A. Fedotov, Y. F. Chen, and N. I. Zheludev, *Nanohole array as a lens*, *Nano Letters* **8**, 2469–2472 (2008).
109. H. W. Hubers, S. G. Pavlov, A. D. Semenov, R. Kohler, L. Mahler, A. Tredicucci, H. E. Beere, D. A. Ritchie, and E. H. Linfield, *Terahertz quantum cascade laser as local oscillator in a heterodyne receiver*, *Optics Express* **13**, 5890–5896 (2005).
110. E. Hutter, and J. H. Fendler, *Exploitation of localized surface plasmon resonance*, *Advanced Materials* **16**, 1685–1706 (2004).
111. R. W. Impey, P. A. Madden, and I. R. McDonald, *Hydration and mobility of ions in solution*, *Journal of Physical Chemistry* **87**, 5071–5083 (1983).
112. E. P. Ippen, and C. V. Shank, *Sub-picosecond, kilowatt pulses from a mode-locked CW dye laser*, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **10**, 722 (1974).
113. E. P. Ippen, H. A. Haus, and L. Y. Liu, *Additive pulse mode-locking*, *Journal of the Optical Society of America B* **6**, 1736–1745 (1989).
114. K. Iwasa, I. Tasaki, and R. C. Gibbons, *Swelling of nerve-fibers associated with action-potentials*, *Science* **210**, 338–339 (1980).

115. J. D. Jackson, *Classical electrodynamics* (New York, *John Wiley & Sons*, 1999).

116. P. U. Jepsen, R. H. Jacobsen, and S. R. Keiding, *Generation and detection of terahertz pulses from biased semiconductor antennas*, *Journal of the Optical Society of America B* **13**, 2424–2436 (1996).

117. R. Jimenez, G. R. Fleming, P. V. Kumar, and M. Maroncelli, *Femtosecond solvation dynamics of water*, *Nature* **369**, 471–473 (1994).

118. J.-M. Jin, *The finite elements method in electromagnetics* (New York, *John Wiley & Sons*, 2002).

119. C. Jordens, and M. Koch, *Detection of foreign bodies in chocolate with pulsed terahertz spectroscopy*, *Optical Engineering* **47**, 037003 (2008).

120. U. Kaatze, *The dielectric spectrum of water in the microwave and near-millimeter wavelength region*, *Chemical Physics Letters* **132**, 291–293 (1986).

121. R. Kersting, K. Unterrainer, G. Strasser, H. F. Kauffmann, and E. Gornik, *Few-cycle THz emission from cold plasma oscillations*, *Physical Review Letters* **79**, 3038–3041 (1997).

122. T. J. Kim, T. Thio, T. W. Ebbesen, D. E. Grupp, and H. J. Lezec, *Control of optical transmission through metals perforated with subwavelength hole arrays*, *Optics Letters* **24**, 256–258 (1999).

123. J. T. Kindt, and C. A. Schmuttenmaer, *Far-infrared dielectric properties of polar liquids probed by femtosecond terahertz pulse spectroscopy*, *Journal of physical chemistry* **100**, 10373-10379 (1996).

124. T. Kiwa, M. Tonouchi, M. Yamashita, and K. Kawase, *Laser terahertz-emission microscope for inspecting electrical faults in integrated circuits*, *Optics Letters* **28**, 2058–2060 (2003).

125. S. Kono, M. Tani, and K. Sakai, *Generation and detection of broadband pulsed terahertz radiation*, in *Terahertz optoelectronics*, K. Sakai, ed. (Berlin - Heidelberg, *Springer-Verlag*, 2005), pp. 31–62.

126. E. Kretschmann, and H. Raether, *Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light*, *Zeitschrift Für Naturforschung A : Physik, Physikalische Chemie, Kosmophysik* **23**, 2135–2136 (1968).

127. S. Krimm, C. Y. Liang, and G. Sutherland, *Infrared spectra of high polymers. 2. Polyethylene*, *Journal of Chemical Physics* **25**, 549–562 (1956).

128. D. Krokel, D. Grischkowsky, and M. B. Ketchen, *Subpicosecond electrical pulse generation using photoconductive switches with long carrier lifetimes*, *Applied Physics Letters* **54**, 1046–1047 (1989).
129. G. N. Kulipanov, N. G. Gavrilov, B. A. Knyazev, E. I. Kolobanov, V. V. Kotenkov, V. V. Kubarev, A. N. Matveenko, L. E. Medvedev, S. V. Miginsky, L. A. Mironenko, V. K. Ovchar, V. M. Popik, T. V. Salikova, M. A. Scheglov, S. S. Serednyakov, O. A. Shevchenko, A. N. Skrinsky, V. G. Tcheskidov, and N. A. Vinokurov, *Research highlights from the Novosibirsk 400 W average power THz FEL*, *Terahertz Science and Technology* **1**, 107-125 (2008).
130. D. Laage, and J. T. Hynes, *Reorientional dynamics of water molecules in anionic hydration shells*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **104**, 11167–11172 (2007).
131. L. D. Landau, and E. M. Lifshitz, *Physique théorique. Volume 5 : Physique statistique* (Moscou, *Mir*, 1984).
132. C. P. Lawrence, and J. L. Skinner, *Vibrational spectroscopy of HOD in liquid D_2O. III. Spectral diffusion, and hydrogen-bonding and rotational dynamics*, *Journal of Chemical Physics* **118**, 264–272 (2003).
133. D. Le Bihan, *Looking into the functional architecture of the brain with diffusion MRI*, *Nature Reviews : Neuroscience* **4**, 469–480 (2003).
134. C. H. Lee, *Picosecond optoelectronic switching in GaAs*, *Applied Physics Letters* **30**, 84–86 (1977).
135. M. Lee, and M. C. Wanke, *Searching for a solid-state terahertz technology*, *Science* **316**, 64–65 (2007).
136. K. Leo, J. Shah, E. O. Gobel, T. C. Damen, S. Schmittrink, W. Schafer, and K. Kohler, *Coherent oscillations of a wave packet in a semiconductor double-quantum-well structure*, *Physical Review Letters* **66**, 201–204 (1991).
137. H. J. Lezec, and T. Thio, *Diffracted evanescent wave model for enhanced and suppressed optical transmission through subwavelength hole arrays*, *Optics Express* **12**, 3629–3651 (2004).
138. H. J. Liebe, G. A. Hufford, and T. Manabe, *A model for the complex permittivity of water at frequencies below 1 THz*, *International Journal of Infrared and Millimeter Waves* **12**, 659–675 (1991).
139. H. T. Liu, and P. Lalanne, *Microscopic theory of the extraordinary optical transmission*, *Nature* **452**, 728–731 (2008).

140. T.-A. Liu, M. Tani, and C.-L. Pan, *THz radiation emission properties of multienergy arsenic-ion-implanted GaAas and semi-insulating GaAs based photoconductive antennas*, *Journal of Applied Physics* **93**, 2996–3001 (2003).

141. T. Loffler, K. J. Siebert, H. Quast, N. Hasegawa, G. Loata, R. Wipf, T. Hahn, M. Thomson, R. Leonhardt, and H. G. Roskos, *All-optoelectronic continuous-wave terahertz systems*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* **362**, 263–279 (2004).

142. J. J. Loparo, C. J. Fecko, J. D. Eaves, S. T. Roberts, and A. Tokmakoff, *Reorientational and configurational fluctuations in water observed on molecular length scales*, *Physical Review B* **70**, 180201 (2004).

143. E. I. Madaras, R. F. Anastasi, S. W. Smith, J. P. Seebo, J. L. Walker, J. K. Lomness, P. E. Hintze, C. C. Kammerer, W. P. Winfree, and R. W. Russell, *Application of terahertz radiation to the detection of corrosion under the shuttle's thermal protection system*, *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation* **27**, 421–428 (2008).

144. S. A. Maier, S. R. Andrews, L. Martin-Moreno, and F. J. Garcia-Vidal, *Terahertz surface plasmon-polariton propagation and focusing on periodically corrugated metal wires*, *Physical Review Letters* **97**, 176805 (2006).

145. S. A. Maier, *Plasmonics: fondamentals and applications* (New York, *Springer Science+Business Media*, 2007).

146. L. Margules, and L. F. Constantin, *Spectroscopie térahertz en phase gazeuse*, *Revue de l'électricité et de l'électronique* **1**, 50–54 (2003).

147. A. Mary, G. R. Sergio, L. Martin-Moreno, and F. J. Garcia-Vidal, *Theory of light transmission through an array of rectangular holes*, *Physical Review B* **76**, 195414 (2007).

148. J.-B. Masson, and G. Gallot, *True near field versus contrast near-field imaging*, *Optics Express* **14**, 11566–11574 (2006).

149. J.-B. Masson, M.-P. Sauviat, and G. Gallot, *Ionic contrast terahertz time resolved imaging of frog auricular heart muscle electrical activity*, *Applied Physics Letters* **89** 153904 (2006a).

150. J.-B. Masson, M.-P. Sauviat, J.-L. Martin, and G. Gallot, *Ionic contrast terahertz near-field imaging of axonal water fluxes*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **103**, 4808–4812 (2006b).

151. J.-B. Masson, *Imagerie de contraste ionique térahertz. Physique statistique des plasmons polaritons de surface* (thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2007).

152. J.-B. Masson, and G. Gallot, *True near field versus contrast near-field imaging. II. Imaging with a probe*, *Optics Express* **15**, 3078–3084 (2007).
153. J.-B. Masson, A. Podzorov, and G. Gallot, *Anomalies in the disappearance of the extraordinary electromagnetic transmission in subwavelength hole arrays*, *Optics Express* **16**, 4719–4730 (2008).
154. J.-B. Masson, A. Podzorov, and G. Gallot, *Extended Fano model of extraordinary electromagnetic transmission through subwavelength hole arrays in the terahertz domain*, *Optics Express* **17**, 15280–15291 (2009).
155. T. Matsui, A. Agrawal, A. Nahata, and Z. V. Vardeny, *Transmission resonances through aperiodic arrays of subwavelength apertures*, *Nature* **446**, 517–521 (2007).
156. J. C. McDonald, D. C. Duffy, J. R. Anderson, D. T. Chiu, H. K. Wu, O. J. A. Schueller, and G. M. Whitesides, *Fabrication of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane)*, *Electrophoresis* **21**, 27–40 (2000).
157. K. A. McIntosh, E. R. Brown, K. B. Nichols, O. B. McMahon, W. F. DiNatale, and T. M. Lyszczarz, *Terahertz photomixing with diode lasers in low-temperature-grown GaAs*, *Applied Physics Letters* **67**, 3844-3846 (1995).
158. R. C. McPhedran, and D. Maystre, *Theory and solar application of inductive grids*, *Applied Physics* **14**, 1–20 (1977).
159. D. A. McQuarrie, *Statistical mechanics* (New York, *Harper & Row*, 1976).
160. D. M. Mittleman, R. H. Jacobsen, and M. C. Nuss, *T-ray imaging*, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2**, 679–692 (1996).
161. D. M. Mittleman, J. Cunningham, M. C. Nuss, and M. Geva, *Noncontact semiconductor wafer characterization with the terahertz hall effect*, *Applied Physics Letters* **71**, 16–18 (1997).
162. F. Miyamaru, and M. Hangyo, *Slab-thickness dependence of polarization change of terahertz waves transmitted through metal hole arrays*, *Journal of Applied Physics* **99**, 016105 (2006).
163. K. Mizoguchi, Y. Hori, and Y. Tominaga, *Study on dynamic structure in water and heavy-water by low-frequency Raman-spectroscopy*, *Journal of Chemical Physics* **97**, 1961–1968 (1992).
164. P. F. Moulton, *Spectroscopic and laser characteristics of* $Ti:Al_2O_3$, *Journal of the Optical Society of America B* **3**, 125–133 (1986).

165. M. Mukherjee, N. Mazumder, S. K. Roy, and K. Goswami, *GaN IMPATT diode: a photo-sensitive high power terahertz source*, *Semiconductor Science and Technology* **22**, 1258–1267 (2007).

166. M. Naftaly, and R. E. Miles, *Terahertz time-domain spectroscopy for material characterization*, *Proceedings of the IEEE* **95**, 1658–1665 (2007).

167. S. C. Nemat-Nasser, A. V. Amirkhizi, W. J. Padilla, D. N. Basov, S. Nemat-Nasser, D. Bruzewicz, and G. Whitesides, *Terahertz plasmonic composites*, *Physical Review E* **75**, 036614 (2007).

168. E. F. Nichols, and J. D. Tear, *Short electric waves*, *Physical Review* **21**, 587–610 (1923).

169. M. Nisoli, S. DeSilvestri, O. Svelto, R. Szipocs, K. Ferencz, C. Spielmann, S. Sartania, and F. Krausz, *Compression of high-energy laser pulses below 5 fs*, *Optics Letters* **22**, 522–524 (1997).

170. S. Y. Noskov, and B. Roux, *Importance of hydration and dynamics on the selectivity of the KcsA and NaK channels*, *Journal of General Physiology* **129**, 135-143 (2007).

171. L. Novotny, and B. Hecht, *Principles of nano-optics* (Cambridge, *Cambridge University Press*, 2006).

172. M. Ohtsu, and H. Hori, *Near-field nano-optics: from basic principles to nano-fabrication and nano-photonics* (New York, *Kluwer Academic – Plenum Publishers*, 1999).

173. A. Ono, J. Kato, and S. Kawata, *Subwavelength optical imaging through a metallic nanorod array*, *Physical Review Letters* **95**, 267407 (2005).

174. M. A. Ordal, R. J. Bell, R. W. Alexander, L. L. Long, and M. R. Querry, *Optical-properties of 14 metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W*, *Applied Optics* **24**, 4493–4499 (1985).

175. N. Orihashi, S. Suzuki, and M. Asada, *One THz harmonic oscillation of resonant tunneling diodes*, *Applied Physics Letters* **87**, 233501 (2005).

176. T. Otsuji, T. Suemitsu, and Y. M. Meziani, *Exploring novel millimeter-wave and terahertz integrated electron devices and their applications to future ITC systems*, http://www.otsuji.riec.tohoku.ac.jp/old/Research/2006_OtsujiLabo_latest.pdf (2006).

177. A. Otto, *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by method of frustrated total reflection*, *Zeitschrift für Physik* **216**, 398–410 (1968).

178. E. Ozbay, *Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions*, *Science* **311**, 189–193 (2006).

179. N. A. Papadogiannis, B. Witzel, C. Kalpouzos, and D. Charalambidis, *Observation of attosecond light localization in higher order harmonic generation*, *Physical Review Letters* **83**, 4289–4292 (1999).

180. G. N. Patey, and J. P. Valleau, *Monte-Carlo method for obtaining interionic potential of mean force in ionic solution*, *Journal of Chemical Physics* **63**, 2334–2339 (1975).

181. G. N. Patey, and S. L. Carnie, *Theoretical results for aqueous-electrolytes: ion-ion potentials of mean force and the solute-dependent dielectric-constant*, *Journal of Chemical Physics* **78**, 5183–5190 (1983).

182. J. B. Pendry, *Negative refraction makes a perfect lens*, *Physical Review Letters* **85**, 3966–3969 (2000).

183. J. B. Pendry, L. Martin-Moreno, and F. J. Garcia-Vidal, *Mimicking surface plasmons with structured surfaces*, *Science* **305**, 847–848 (2004).

184. R. Penrose, *The role of aesthetics in pure and applied mathematical research*, *Bulletin of the Institute of Mathematics and its Applications* **10**, 266–271 (1974).

185. R. Piesiewicz, T. Kleine-Ostmann, N. Krumbholz, D. Mittleman, M. Koch, and T. Kurner, *Terahertz characterisation of building materials*, *Electronics Letters* **41**, 1002–1004 (2005).

186. F. Pizzitutti, M. Marchi, F. Sterpone, and P. J. Rossky, *How protein surfaces induce anomalous dynamics of hydration water*, *Journal of Physical Chemistry B* **111**, 7584–7590 (2007).

187. P. C. M. Planken, M. C. Nuss, I. Brener, K. W. Goossen, M. S. C. Luo, S. L. Chuang, and L. Pfeiffer, *Terahertz emission in single quantum-wells after coherent optical-excitation of light hole and heavy hole excitons*, *Physical Review Letters* **69**, 3800–3803 (1992).

188. A. Podzorov, and G. Gallot, *Low-loss polymers for terahertz applications*, *Applied Optics* **47**, 3254–3257 (2008).

189. W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, *Numerical recipes in C: the art of scientific computing* (Cambridge, *Cambridge University Press*, 1992).

190. D. X. Qu, D. Grischkowsky, and W. L. Zhang, *Terahertz transmission properties of thin, subwavelength metallic hole arrays*, *Optics Letters* **29**, 896–898 (2004).

191. H. Raether, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings* (Berlin – Heidelberg – New York, *Springer-Verlag*, 1988).

192. J. K. Ranka, A. L. Gaeta, A. Baltuska, M. S. Pshenichnikov, and D. A. Wiersma, *Autocorrelation measurement of 6-fs pulses based on the two-photon-induced photocurrent in a GaAsP photodiode*, *Optics Letters* **22**, 1344–1346 (1997).

193. L. Rayleigh, *On the theory of optical images, with special reference to the microscope*, *Philosophical Magazine and Journal of Science* **42**, 167–195 (1896).

194. L. Rayleigh, *On the dynamical theory of gratings*, *Proceedings of the Royal Society of London A* **79**, 399–416 (1907).

195. K. Refson, *Moldy: a portable molecular dynamics simulation program for serial and parallel computers*, *Computer Physics Communications* **126**, 310–329 (2000).

196. R. H. Ritchie, *Plasma losses by fast electrons in thin films*, *Physical Review* **106**, 874–881 (1957).

197. A. Roberts, *Electromagnetic theory of diffraction by a circular aperture in a thick, perfectly conducting screen*, *Journal of the Optical Society of America A* **4**, 1970–1983 (1987).

198. M. J. W. Rodwell, M. Kamegawa, R. Yu, M. Case, E. Carman, and K. S. Giboney, *GaAs nonlinear transmission-lines for picosecond pulse generation and millimeter-wave sampling*, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **39**, 1194–1204 (1991).

199. C. Rønne, L. Thrane, P. O. Astrand, A. Wallqvist, K. V. Mikkelsen, and S. R. Keiding, *Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation*, *Journal of Chemical Physics* **107**, 5319–5331 (1997).

200. H. Rubens, and O. von Baeyer, *Sur des rayons de longueurs d'onde extrêmement grandes émis par la lampe à mercure en quartz*, *Radium* **8**, 139–142 (1911).

201. D. Russo, G. Hura, and T. Head-Gordon, *Hydration dynamics near a model protein surface*, *Biophysical Journal* **86**, 1852–1862 (2004).

202. C. M. Ryu, and S. Y. Cho, *Phase evolution of the transmission coefficient in an Aharonov–Bohm ring with Fano resonance*, *Physical Review B* **58**, 3572–3575 (1998).

203. Y. Saad, and M. H. Schultz, *Gmres: A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems*, *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing* **7**, 856–869 (1986).

204. K. Sakai, and M. Tani, *Introduction to terahertz pulses*, in *Terahertz optoelectronics*, K. Sakai, ed. (*Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 2005), pp. 1–30.

205. G. Sansone, E. Benedetti, F. Calegari, C. Vozzi, L. Avaldi, R. Flammini, L. Poletto, P. Villoresi, C. Altucci, R. Velotta, S. Stagira, S. De Silvestri, and M. Nisoli, *Isolated single-cycle attosecond pulses*, *Science* **314**, 443–446 (2006).

206. N. Sarukura, Y. Ishida, T. Yanagawa, and H. Nakano, *All solid-state CW passively mode-locked Ti-sapphire laser using a colored glass filter*, *Applied Physics Letters* **57**, 229–230 (1990).

207. J. Saxler, J. Gómez Rivas, C. Janke, H. P. M. Pellemans, P. H. Bolívar, and H. Kurz, *Time-domain measurements of surface plasmon polaritons in the terahertz frequency range*, *Physical Review B* **69**, 155427 (2004).

208. G. H. Schennum, *Frequency-selective surfaces for multiple-frequency antennas*, *Microwave Journal* **16**, 55–57 (1973).

209. A. D. Semenov, H. W. Hubers, J. Schubert, G. N. Gol'tsman, A. I. Elantiev, B. M. Voronov, and E. M. Gershenzon, *Design and performance of the lattice-cooled hot-electron terahertz mixer*, *Journal of Applied Physics* **88**, 6758–6767 (2000).

210. C. V. Shank, R. L. Fork, R. Yen, R. H. Stolen, and W. J. Tomlinson, *Compression of femtosecond optical pulses*, *Applied Physics Letters* **40**, 761–763 (1982).

211. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, *Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry*, *Physical Review Letters* **53**, 1951–1953 (1984).

212. W. Shockley, *The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors*, *Bell System Technical Journal* **28**, 435–489 (1949).

213. A. E. Siegman, *Lasers* (Sausalito, *University Science Books*, 1986).

214. D. E. Smith, and L. X. Dang, *Computer-simulations of NaCl association in polarizable water*, *Journal of Chemical Physics* **100**, 3757–3766 (1994).

215. D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser, and S. Schultz, *Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity*, *Physical Review Letters* **84**, 4184–4187 (2000).

216. P. R. Smith, D. H. Auston, A. M. Johnson, and W. M. Augustyniak, *Picosecond photoconductivity in radiation-damaged silicon-on-sapphire films*, *Applied Physics Letters* **38**, 47–50 (1981).

217. P. R. Smith, D. H. Auston, and M. C. Nuss, *Subpicosecond photoconducting dipole antennas*, *IEEE Journal of Quantum Electronics* **24**, 255–260 (1988).

218. S. J. Smith, and E. M. Purcell, *Visible light from localized surface charges moving across a grating*, *Physical Review* **92**, 1069–1069 (1953).

219. A. Sommerfeld, *Über die Ausbreitlung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie*, *Annalen der Physik* **28**, 665–736 (1909).

220. A. Stingl, M. Lenzner, C. Spielmann, F. Krausz, and R. Szipocs, *Sub-10-fs mirror-dispersion-controlled Ti-sapphire laser*, *Optics Letters* **20**, 602–604 (1995).

221. C. J. Strachan, P. F. Taday, D. A. Newnham, K. C. Gordon, J. A. Zeitler, M. Pepper, and T. Rades, *Using terahertz pulsed spectroscopy to quantify pharmaceutical polymorphism and crystallinity*, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **94**, 837–846 (2005).

222. U. Strom, and P. C. Taylor, *Temperature and frequency dependences of far-infrared and microwave optical-absorption in amorphous materials*, *Physical Review B* **16**, 5512–5522 (1977).

223. C. D. Sudworth, A. J. Fitzgerald, E. Berry, N. N. Zinov'ev, S. Homer-Vanniasinkam, R. E. Miles, M. Chamberlain, and M. A. Smith, *The optical properties of human tissue at terahertz frequencies*, *Proceedings of the SPIE* **5143**, 59–68 (2003).

224. M. Suzuki, T. Morita, and T. Iwamoto, *Diversity of Cl^- channels*, *Cellular and Molecular Life Sciences* **63**, 12-24 (2006).

225. H. Synge, *A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region*, *Philosophical Magazine* **6**, 356–362 (1928).

226. M. Tani, S. Matsuura, K. Sakai, and S. Nakashima, *Emission characteristics of photoconductive antennas based on low-temperature-grown GaAs and semi-insulating GaAs*, *Applied Optics* **36**, 7853–7859 (1997).

227. M. Tani, R. Fukasawa, H. Abe, S. Matsuura, K. Sakai, and S. Nakashima, *Terahertz radiation from coherent phonons excited in semiconductors*, *Journal of Applied Physics* **83**, 2473–2477 (1998).

228. S. N. Taraskin, S. I. Simdyankin, S. R. Elliott, J. R. Neilson, and T. Lo, *Universal features of terahertz absorption in disordered materials*, *Physical Review Letters* **97** 055504 (2006).

229. I. Tasaki, *Rapid structural changes in nerve fibers and cells associated with their excitation processes*, *Japanese Journal of Physiology* **49**, 125–138 (1999).

230. Y. Y. Teng, and E. A. Stern, *Plasma radiation from metal grating surfaces*, *Physical Review Letters* **19**, 511-514 (1967).

231. *Thomson Reuters: Web of science*, www.isiknowledge.com (2009).

232. M. M. J. Treacy, *Dynamical diffraction in metallic optical gratings*, *Applied Physics Letters* **75**, 606–608 (1999).

233. M. M. J. Treacy, *Dynamical diffraction explanation of the anomalous transmission of light through metallic gratings*, *Physical Review B* **66** 195105 (2002).

234. K. L. van der Molen, K. J. Klein Koerkamp, S. Enoch, F. B. Segerink, N. F. van Hulst, and L. Kuipers, *Role of shape and localized resonances in extraordinary transmission through periodic arrays of subwavelength holes: Experiment and theory*, *Physical Review B* **72,** 045421 (2005).

235. R. Vuilleumier, and D. Borgis, *Molecular dynamics of an excess proton in water using a non-additive valence bond force field*, *Journal of molecular structure* **436–437**, 555–565 (1997).

236. H. Walther, B. T. H. Varcoe, B. G. Englert, and T. Becker, *Cavity quantum electrodynamics*, *Reports on Progress in Physics* **69**, 1325–1382 (2006).

237. C. Waschke, H. G. Roskos, R. Schwedler, K. Leo, H. Kurz, and K. Kohler, *Coherent submillimeter-wave emission from Bloch oscillations in a semiconductor superlattice*, *Physical Review Letters* **70**, 3319–3322 (1993).

238. E. Wieschaus, and C. Nüsslein-Volhard, *Looking at embryos*, in *Drosophila: a practical approach*, D. B. Roberts, ed. (Oxford, *Oxford University Press*, 1998), pp. 179–214.

239. G. Williams, *Use of dipole correlation function in dielectric relaxation*, *Chemical Reviews* **72**, 55–69 (1972).

240. S. M. Williams, A. D. Stafford, K. R. Rodriguez, T. M. Rogers, and J. V. Coe, *Accessing surface plasmons with Ni microarrays for enhanced IR absorption by monolayers*, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 11871–11879 (2003).

241. M. Wingender, E. A. Michael, B. Vowinkel, and R. Schieder, *Diode laser spectrum investigations for terahertz local oscillator applications*, *Optics Communications* **217**, 369–374 (2003).

242. C. Winnewisser, P. U. Jepsen, M. Schall, V. Schyja, and H. Helm, *Electrooptic detection of THz radiation in $LiTaO_3$, $LiNbO_3$, and ZnTe*, *Applied Physics Letters* **70**, 3069–3071 (1997).

243. R. W. Wood, *A suspected case of the electrical resonance of minute metal particles for light-waves. A new type of absorption*, *Philosophical Magazine* **3**, 396–410 (1902).

244. S. Woutersen, U. Emmerichs, and H. J. Bakker, *Femtosecond mid-IR pump-probe spectroscopy of liquid water: evidence for a two-component structure*, *Science* **278**, 658–660 (1997).

245. Q. Wu, and X. C. Zhang, *Free-space electrooptic sampling of terahertz beams*, *Applied Physics Letters* **67**, 3523–3525 (1995).

246. J. Xu, K. W. Plaxco, S. J. Allen, J. E. Bjarnason, and E. R. Brown, *0.15-3.72 THz absorption of aqueous salts and saline solutions*, *Applied Physics Letters* **90**, 031908 (2007).

247. K. H. Yang, P. L. Richards, and Y. R. Shen, *Generation of far-infrared radiation by picosecond light pulses in $LiNbO_3$*, *Applied Physics Letters* **19**, 320–323 (1971).

248. T. Yasui, T. Yasuda, K. Sawanaka, and T. Araki, *Terahertz paintmeter for noncontact monitoring of thickness and drying progress in paint film*, *Applied Optics* **44**, 6849–6856 (2005).

249. E. Yeh, K. Gustafson, and G. L. Boulianne, *Green fluorescent protein as a vital marker and reporter of gene-expression in drosophila*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **92**, 7036–7040 (1995).

250. J. Zenneck, *Über die Fortpflanzung ebener electromagnetische Wellen langs einer ebenen Leiterfläche und ihre Beziehung zur drachtlosen Telegraphie*, *Annalen der Physik* **23**, 846–866 (1907).

251. *Zeon Chemicals*, www.zeonchemicals.com

252. L. Y. Zhang, L. J. Wang, Y. T. Kao, W. H. Qiu, Y. Yang, O. Okobiah, and D. P. Zhong, *Mapping hydration dynamics around a protein surface*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **104**, 18461–18466 (2007).

253. X.-C. Zhang, J. T. Darrow, B. B. Hu, D. H. Auston, M. T. Schmidt, P. Tham, and E. S. Yang, *Optically induced electromagnetic radiation from semiconductor surfaces*, *Applied Physics Letters* **56**, 2228–2230 (1990).

254. X.-C. Zhang, and D. H. Auston, *Optoelectronic measurement of semiconductor surfaces and interfaces with femtosecond optics*, *Journal of Applied Physics* **71**, 326–338 (1992).

255. X.-C. Zhang, X. F. Ma, Y. Jin, T. M. Lu, E. P. Boden, P. D. Phelps, K. R. Stewart, and C. P. Yakymyshyn, *Terahertz optical rectification from a nonlinear organic crystal*, *Applied Physics Letters* **61**, 3080–3082 (1992).

256. N. N. Zinov'ev, C. D. Sudworth, E. Berry, S. M. Strafford, D. J. Wood, F. A. Carmichael, R. E. Miles, M. A. Smith, and J. M. Chamberlain, *Identification of tooth abnormalities using terahertz imaging and spectroscopy*, *Proceedings of the SPIE* **5141**, 196–201 (2003).

257. А. А. Глаголева-Аркадьева, *Массовый излучатель как источник ультрагерцовых волн до 82 микронов*, *Телеграфия и телефония без проводов* **23**, 113–114 (1924).

258. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика. Том V. Статистическая физика: Часть 1* (Москва, *Наука*, 1976).

Title Terahertz spectroscopy and imaging of biological systems

Abstract This work deals with a number of examples of using terahertz radiation in order to study biological systems.

We have built and characterized two similar experimental setups, each for a particular application. These setups generate and detect terahertz waves using photoconductive switches driven by a femtosecond infrared laser.

The first terahertz setup, dedicated to time-domain spectroscopy, allows us to characterize different systems, more or less homogeneous, from the spectroscopic point of view, that is to determine a complex permittivity of materials and its spectral dependence. Using our terahertz spectrometer, we have studied novel polymer materials transparent both in the terahertz region and at optical wavelengths and ionic water solutions.

The second setup is dedicated to the development of novel methods of terahertz imaging in the near field using an aperture. Indeed, the contrast obtained from the difference of absorption by ionic solutions provides a non-invasive way to study biological cells. Demonstrations using drosophila embryos and frog sciatic nerves were done.

The two activities are linked by our work on surface plasmon-polaritons, electromagnetic waves sustained on metal surfaces that under some conditions can induce an “extraordinary” transmission through subwavelength apertures. Spectroscopic studies allowed us to understand some fundamental properties of these surface modes in order to use them in novel types of near-field probes.

Key words Terahertz radiation, time-domain spectroscopy, water solutions spectroscopy, near-field imaging, surface plasmons-polaritons

Titre Spectroscopie et imagerie térahertz des systèmes d'intérêt biologique

Résumé Ce travail de thèse présente quelques exemples d'utilisation du rayonnement térahertz pour l'étude de systèmes d'intérêt biologique.

Nous avons construit et caractérisé deux dispositifs expérimentaux analogues, chacun conçu de façon à servir à une famille d'applications particulière. Ces dispositifs sont basés sur la génération et la détection des ondes térahertz à l'aides d'antennes photoconductrices pilotées par un laser infrarouge femtoseconde.

Un premier dispositif térahertz, dédié à la spectroscopie dans le domaine temporel, permet de caractériser de nombreux systèmes plus ou moins homogènes du point de vue spectroscopique, c'est-à-dire d'obtenir la permittivité complexe du matériau et sa dépendance spectrale. L'étude des nouveaux matériaux transparents en térahertz et des solutions ioniques aqueuses à l'aide de ce spectromètre térahertz a été accomplie.

Un deuxième dispositif est consacré au développement de nouvelles techniques d'imagerie térahertz en champ proche avec ouverture. En effet, un contraste fourni par la différence d'absorption des solutions ioniques a permis d'étudier des cellules biologiques de façon non-invasive ; il s'agit ici notamment de l'embryon de drosophile et du nerf sciatique de grenouille.

Le lien entre ces deux thématiques est fait par la recherche sur les plasmons-polaritons de surfaces, des ondes électromagnétiques à la surface de métaux, qui, dans certaines conditions, permettent d'exalter la transmission à travers des ouvertures de taille inférieure à la longueur d'onde. Des études spectroscopiques ont permis de comprendre certaines propriétés fondamentales de ces ondes surfaciques en vue de leur application aux nouvelles sondes de champ proche.

Mots-clés Rayonnement térahertz, spectroscopie dans le domaine temporel, spectroscopie des solutions aqueuses, imagerie en champ proche, plasmons-polaritons de surface

Название Терагерцовая спектроскопия и визуализация для биологических приложений

Аннотация Данная работа содержит примеры применения терагерцового излучения к изучению биологических объектов.

Мы сконструировали и охарактеризовали две аналогичные экспериментальные установки, каждая из которых предназначена к использованию для определенного типа приложений. Эти установки основаны на генерации и детектировании терагерцовых волн с помощью фотопроводниковых антенн, управляемых фемтосекундным инфракрасным лазером.

Первая экспериментальная установка, предназначенная для спектроскопии во временной области, позволяет характеризовать более или менее однородные системы со спектроскопической точки зрения, то есть получить комплексную диэлектрическую проницаемость и ее зависимость от частоты. С помощью данного терагерцовго спектрометра было проведено изучение новых материалов, прозрачных в терагерцовой области, и водных соляных растворов.

Вторая экспериментальная установка служит для развития новой методики терагерцовой визуализации в ближнем поле с использованием отверстия. Контраст, создаваемый разностью поглощения излучения в ионных растворах, позволяет изучать биологические системы бесконтактным методом; в качестве примеров приведены исследования эмбрионов мух-дрозофил и седалищного нерва лягушки.

Связь между этими двумя тематиками осуществлена работой над поверхностными плазмонами-поляритонами, то есть электромагнитными волнами, распространяющимися по поверхности металлов, которые, при некоторых условиях, позволяют увеличить пропускание через отверстия с характерными размерами меньше длины волны. Спектроскопические исследования позволили понять некоторые фундаментальные свойства этих поверхностных волн с дальнейшим их приложением к разработке новых типов зондов ближнего поля.

Ключевые слова Терагерцовое излучение, спектроскопия во временной области, спектроскопия водных растворов, визуализация в ближнем поле, поверхностные плазмоны-поляритоны